

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-167175

(43)Date of publication of application : 23.06.2005

(51)Int.Cl.

H01L 51/00
H01L 29/786
H01L 29/861
H05B 33/22

(21)Application number : 2004-059625

(71)Applicant : NOVALED GMBH

(22)Date of filing : 03.03.2004

(72)Inventor : KUEHL OLAF
HARTMANN HORST
ZEIKA OLAF
PFEIFFER MARTIN
YOUXUAN ZHENG

(30)Priority

Priority number : 2003 10357044 Priority date : 04.12.2003 Priority country : DE

(54) METHOD FOR DOPING ORGANIC SEMICONDUCTOR WITH QUINONE DIIMINE DERIVATIVE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic dopant that is easily handled in the manufacturing process and is capable of fabricating organic semiconductors with high reproducibility.

SOLUTION: To dope organic semiconductor matrix materials and change the electrical properties, the organic dopant must be an organic mesomere compound which is quinone, quinone derivative, 1, 2, 3-Dioxaborin or 1, 3, 2-Dioxaborin derivative, and the volatility of the above organic mesomere compound must be lower than that of Tetrafluoro-Tetracyano quinonedimethane (F4TCNQ) under identical vaporization conditions.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

23.03.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(14) 特許出願公開番号

特開2005-167175

(P2005-167175A)

(43) 公開日 平成17年6月23日 (2005. 6. 23)

(51) Int. Cl. ⁷

F I

テーマコード (参考)

H01L 51/00

H01L 29/28

3K007

H01L 29/786

H05B 33/22

D

5F110

H01L 29/861

H01L 29/78

618B

H05B 33/22

H01L 29/91

G

審査請求 有 請求項の数 25 O L (全 57 頁)

(21) 出願番号 特願2004-59625 (P2004-59625)

(22) 出願日 平成16年3月3日 (2004. 3. 3)

(31) 優先権主張番号 10357044. 6

(32) 優先日 平成15年12月4日 (2003. 12. 4)

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 503180100

ノヴァレッド・ゲゼルシャフト・ミト・ベ

シュレンクテル・ハフツング

ドイツ連邦共和国、01307 ドレスデ

ン、タッツベルク、49

(74) 代理人 100080034

弁理士 原 謙三

(74) 代理人 100113701

弁理士 木島 隆一

(74) 代理人 100116241

弁理士 金子 一郎

(72) 発明者 オラフ、キュール

ドイツ連邦共和国、04416 マルクク

レーベルク、ミッテルシュトラッセ 10

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機半導体をキノンジイミン誘導体によってドーピングする方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 製造プロセスでより簡単に取り扱い、再現性よく有機半導体を製造できる有機ドーパントを提供する。

【解決手段】 有機半導体マトリックス物質をドーピングしてその電気特性を変化させるために、有機ドーパントとして有機メソメリー化合物を使用し、前記メソメリー化合物が、キノン、キノン誘導体、1, 2, 3-ジオキサボリン、または1, 3, 2-ジオキサボリン誘導体であり、前記メソメリー化合物の揮発性が、同一の気化条件下で、テトラフルオロテトラシアノキノンジメタン (F4TCNQ) よりも低いこと。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機半導体マトリックス物質をドーピングしてその電気特性を変化させるための、有機ドーパントとしての有機メソメリー (mesomere) 化合物の使用であって、

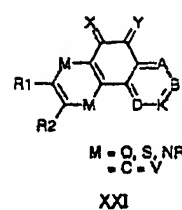
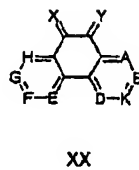
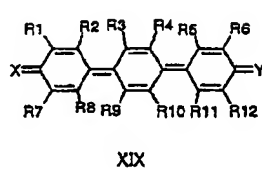
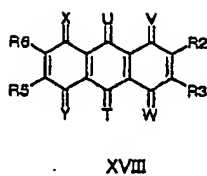
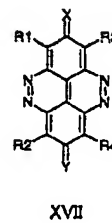
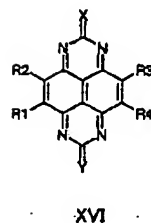
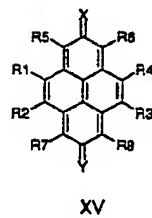
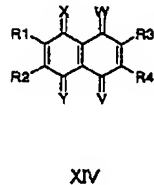
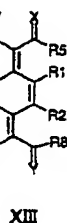
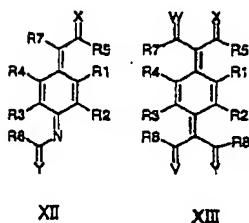
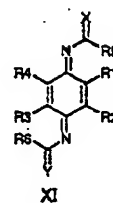
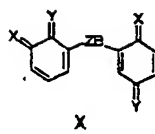
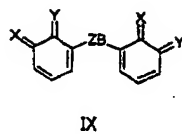
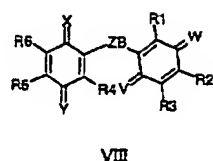
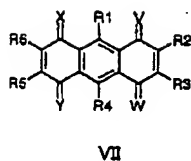
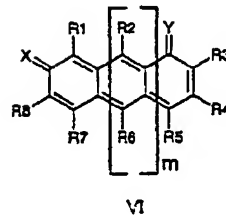
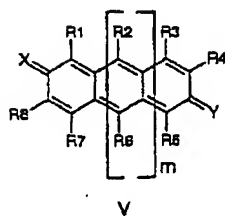
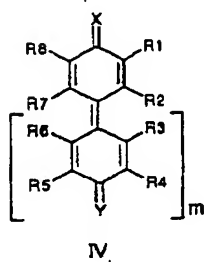
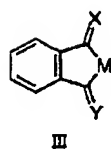
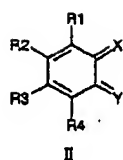
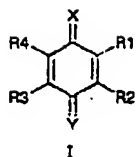
上記メソメリー化合物が、キノン、または、キノン誘導体、または、1, 3, 2-ジオキサボリン、または、1, 3, 2-ジオキサボリン誘導体であり、

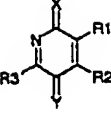
上記メソメリー化合物の揮発性が、同一の気化条件下で、テトラフルオロテトラシアノキノンジメタン (F4TCNQ) よりも低いことを特徴とする、使用。

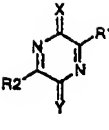
【請求項2】

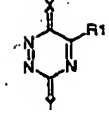
上記メソメリーキノイド化合物は、一般式I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII、IX、X、XI、XII、XIII、XIV、XV、XVI、XVII、XVIII、XIX、XX、XXI、XXII、XXIII、XXIV、XXV、XXVI、XXVII、XXVIII、XXIX、XXX、XXXI、XXXII、XXXIII、XXXIV、XXXV、XXXVI、XXXVII、XXXVIII、XXXIX、XXXX、または、XXXXI

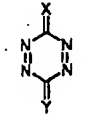
【化1】

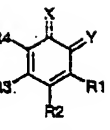


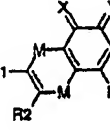


XXII
 

XXIII
 

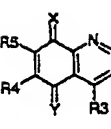
XXIV
 

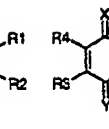
XXV
 

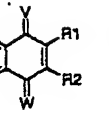
XXVI
 

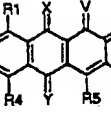
XXVII

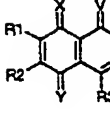
M = O, S, NR₅
= C = Z



XXVIII
 

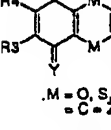
XXIX
 

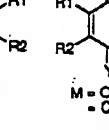
XXX
 

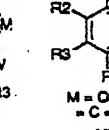
XXXI
 

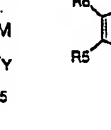
XXXII

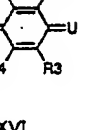
M = O, S, NR₅
= C = Z



XXXIII
 


XXXIV
 

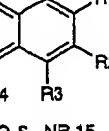
XXXV
 

XXXVI
 

XXXVII

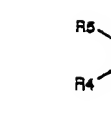
M = O, S, NR₅
= C = Z

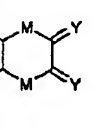


XXXVIII
 

XXXIX

M = O, S, NR₅
= C = Z



XXXX
 

XXXXI

M = -O-, -S-, -NR-
= C = Z

=T, =U, =V, =X, =Yまたは=Zは、2重結合で結合する原子、または、メソメリー効果 (mesomer) および／または誘起的吸引力を有する残基を持つ原子団 (Atomgrup

pen)であり、

ZBは、2結合原子、または、2結合多原子架橋であることを特徴とする、請求項1に記載の化合物の使用。

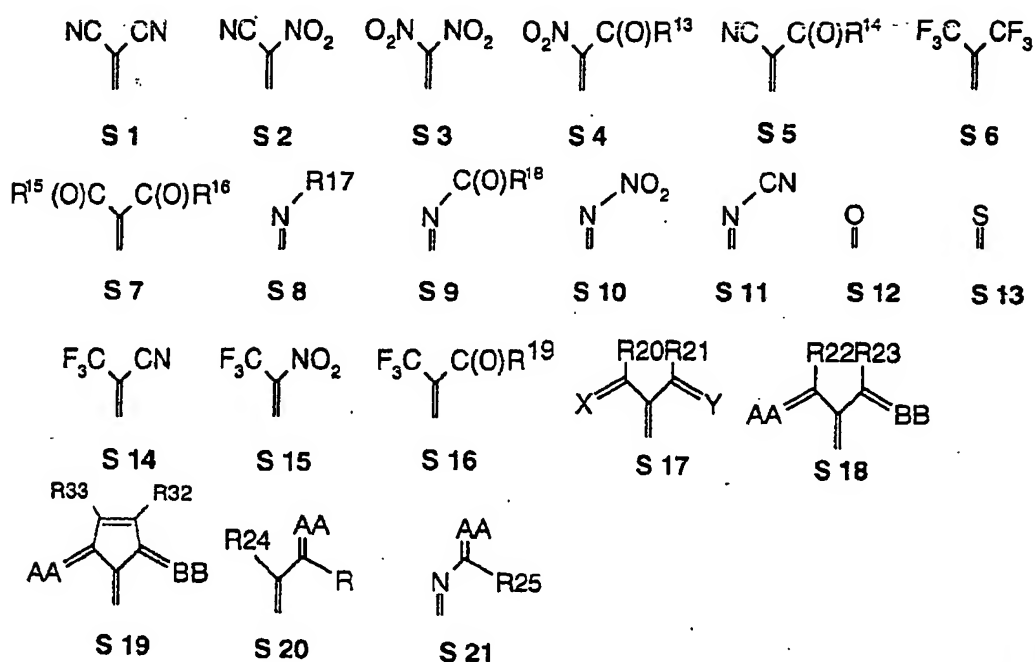
【請求項3】

上記符号が、

—M—は、—O—、—S—、—NR—または—C(=Z)—、好ましくは—O—、—S—または—NR—または好ましくは—C(=Z)—であり、

=T、=U、=V、=W、=X、=Yまたは=Zは、同じであるか、または、異なっており、一般式S1、S2、S3、S4、S5、S6、S7、S8、S9、S10、S11、S12、S13、S14、S15、S16、S17、S18、S19、S20、およびS21

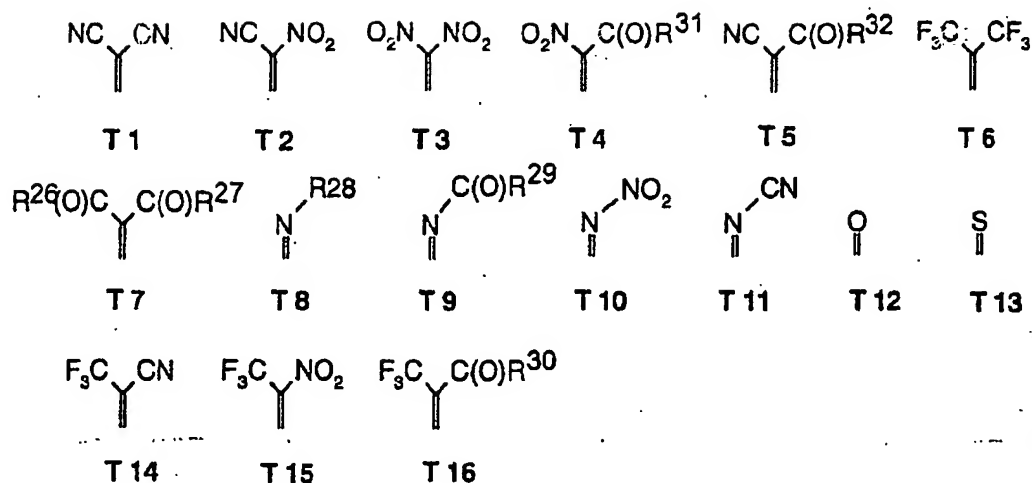
【化3】



からなる群より選択されており、

置換基AAは、一般式T1、T2、T3、T4、T5、T6、T7、T8、T9、T10、T11、T12、T13、T14、T15、およびT16

【化4】



からなる群より選択されており、AAは、上記化合物の他の残基Rと多員環を形成することができ、

一般式VII I、IX、またはXにおけるZは、直接結合しているか、または、1原子基、若しくは飽和または不飽和の多原子基であり、

一般式XXおよびXXIにおけるA、B、D、E、F、G、H、Kは、同じであるか、または異なり、

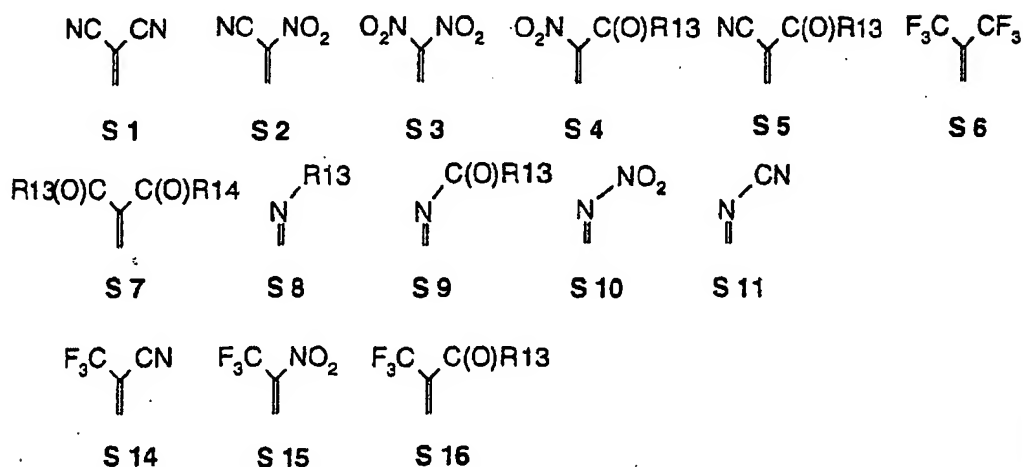
=N-、=P-または=CR-から選択され、

Rは、水素原子、または、残基であることを特徴とする、請求項2に記載の化合物の使用。

【請求項4】

置換基T、U、V、W、X、YおよびZは、同じであるか、あるいは、異なっており、一般式S1、S2、S3、S4、S5、S6、S7、S8、S9、S10、S11、S14、S15、およびS16

【化5】



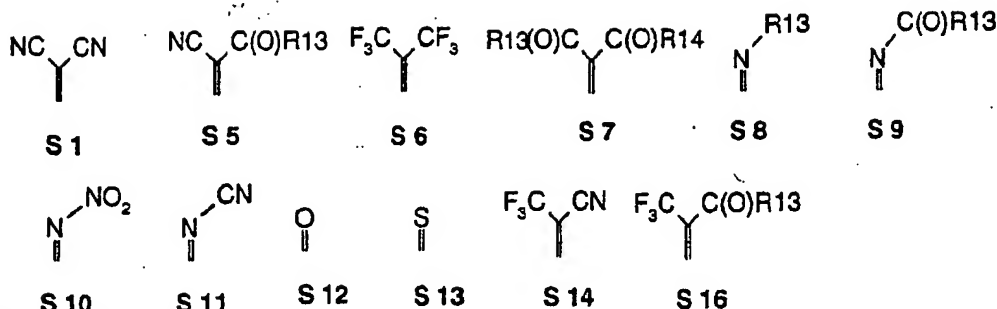
からなる群より選択されており、

Rは、有機残基、または、水素であることを特徴とする、請求項3に記載の化合物の使用。

【請求項5】

上記置換基T、U、V、W、X、YおよびZは、同じであるか、または、異なっており、一般式S1、S5、S6、S7、S8、S9、S10、S11、S12、S13、S14、およびS16

【化6】



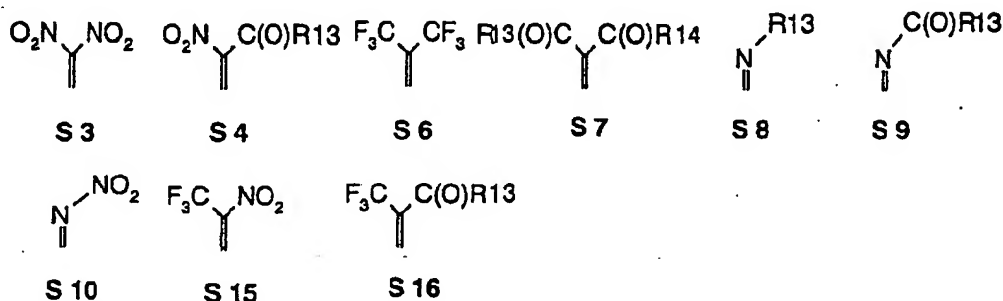
からなる群より選択されており、

Rは、有機残基、または、水素であることを特徴とする、請求項3に記載の化合物の使用。

【請求項6】

上記置換基T, U, V, W, X, YおよびZは、同じであるか、あるいは、異なっており、一般式S3、S4、S6、S7、S8、S9、S10、S15、およびS16

【化7】



からなる群より選択されており、

Rは、有機残基、または、水素であり、基S8のR13は、有機残基、水素または-CF₃であることを特徴とする、請求項3に記載の化合物の使用。

【請求項7】

上記化合物は、キノン、または、少なくとも2つの縮環していないキノイド構造を含むキノン誘導体であって、上記キノイド構造は、直接、または、架橋-ZB-を介して、1～10個の架橋原子団と相互に結合しており、上記架橋原子団は、炭素原子、ヘテロ原子、または、炭素原子およびヘテロ原子であることを特徴とする、請求項1～6のいずれか1項に記載の化合物の使用。

【請求項8】

上記化合物2, 3, 4, 5または6は、それぞれ5または6個の炭素原子を有するキノイド環構造を含み、上記炭素原子は、少なくとも一部が、ヘテロ原子により置換されていることを特徴とする、請求項1～7のいずれか1項に記載の化合物の使用。

【請求項9】

少なくとも2つ、それ以上、または、全ての上記キノイド環構造が、メソメリー(mesomere)結合しながらより大きなキノイド構造に縮環しているか、あるいは、不飽和架橋によって相互にメソメリー結合していることを特徴とする、請求項8に記載の化合物の使用。

【請求項10】

化合物1, 2, 3, 4, 5または6が、1, 3, 2-ジオキサボリン環を含むことを特徴とする、請求項1に記載の化合物の使用。

【請求項11】

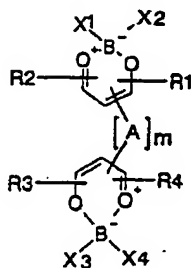
上記1, 3, 2-ジオキサボリン環の少なくとも2つ、それ以上、または、全てが、メソメリー結合および/または芳香族結合しながら、場合によっては、他の芳香族環を介し

て縮環しているか、あるいは、不飽和架橋によって相互にメソメリー結合していることを特徴とする、請求項10に記載の化合物の使用。

【請求項12】

メソメリー-1, 3, 2-ジオキサボリン化合物は、一般式L

【化8】



30

Formel L

で表され、

Aは、2価残基であり、該2価残基は、1つ以上の炭素原子を含み、

該炭素原子は、一部または全てがヘテロ原子により置換され、

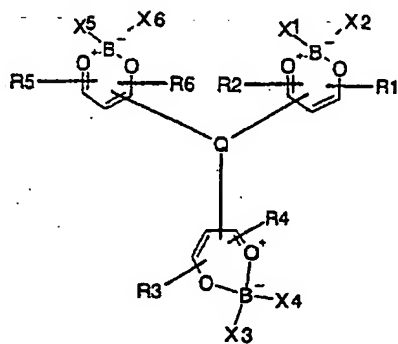
mは0または0以上の整数であり、

Xは、1座配位子であり、2つの配位子Xは、2座配位子を形成することができ、

または、

上記メソメリー-1, 3, 2-ジオキサボリン化合物は、一般式L I

【化9】



33

Formel LI

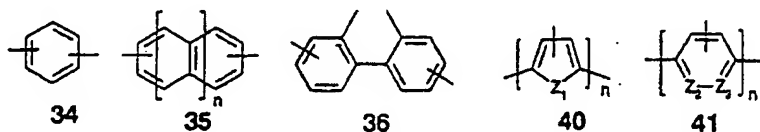
で表され、

Qは、3価残基であり、Xは、1座配位子であり、2つの配位子Xは、2座配位子を形成することができることを特徴とする、請求項1に記載の化合物の使用。

【請求項13】

Aは、一般式

【化10】



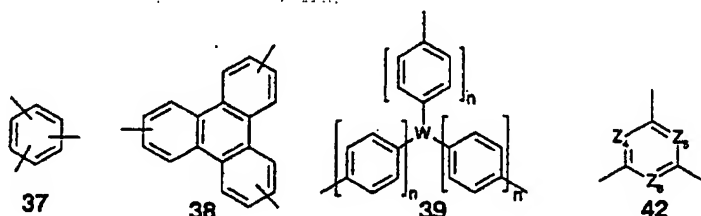
、 $-(C(R1)=C(R2))-n$ (ただし、nは1, 2, 3, 4, 5または6に等しい)、および $-NR1-$ からなる群より選択されており、

Z_1 、 Z_2 および Z_3 は、2価原子(団)または3価原子(団)であり、残基 R_1 、 R_2 の1つまたは両方は、隣接する1, 3, 2-ジオキサボリン環の1つまたは両方と1つの環を形成することを特徴とする、請求項12に記載の化合物の使用。

【請求項14】

Qは、一般式

【化11】



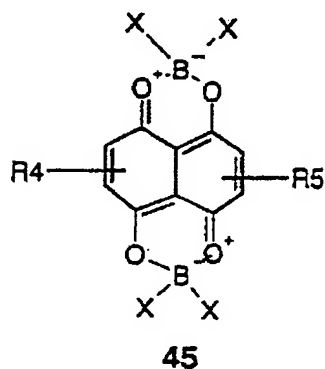
窒素、 N (アリール) $_3$ (アリールは、ヘテロアリールを含む)、磷および P (アリール) $_3$ (アリールはヘテロアリールを含む)からなる群より選択され、

Z_4 、 Z_5 および Z_6 は、3価原子(団)であり、 W は、3価原子または3価原子団であり、 n は0、1、2、3または4に等しいことを特徴とする、請求項12に記載の化合物の使用。

【請求項15】

上記メソメリー1, 3, 2-ジオキサボリン化合物は、一般式LII

【化12】



Formel LII

で表され、 X は、1座配位子であり、2つの配位子 X は、2座配位子を形成することができ、 R_4 、 R_5 は、1, 3, 2-ジオキサボリン環を含む有機残基であることを特徴とする、請求項12に記載の化合物の使用。

【請求項16】

上記化合物1、2、3、4、5または6は、アリール残基を含み、アリール残基は、相互に、上記化合物の1つ以上のキノイド構造と、または、上記化合物の1つ以上の1, 3, 2-ジオキサボリン環と縮環していることを特徴とする、請求項1～15のいずれか1項に記載の化合物の使用。

【請求項17】

上記化合物は、 N 、 N' -ジシアン-2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-1, 4-キノンジイミン、 N 、 N' -ジシアン-2, 5-ジクロロ-1, 4-キノンジイミン、 N 、 N' -ジシアン-2, 5-ジクロロ-3, 6-ジフルオロ-1, 4-キノンジイミン、 N 、 N' -ジシアン-2, 3, 5, 6, 7, 8-ヘキサフルオロ-1, 4-ナフトキノンキノンジイミン、1, 4, 5, 8-テトラヒドロ-1, 4, 5, 8-テトラチア-2, 3, 6, 7-テトラシアノアントラキノンおよび/または2, 2, 7, 7-テトラフルオロ-2, 7-ジヒドロ-1, 3, 6, 8-ドクサー-2, 7-ジボラーペンタクロロベンゾ[e]ピレンのうちの1つであることを特徴とする、請求項1～16のいずれか1項に記載の

化合物の使用。

【請求項18】

上記マトリックス物質は、ホール伝導性であることを特徴とする、請求項1～17のいずれか1項に記載の化合物の使用。

【請求項19】

上記マトリックス物質は、部分的に、または、全部が、金属フタロシアニン錯体、ポルフィリン錯体、オリゴチオフェン化合物、オリゴフェニル化合物、オリゴフェニレンビニレン化合物、オリゴフルオレン化合物、ペンタゼン化合物、トリアリルアミン単位を有する化合物、および／または、スピロビフルオレン化合物からなることを特徴とする、請求項1～18のいずれか1項に記載の化合物の使用。

【請求項20】

ドーパント対マトリックス分子またはポリマーマトリックス分子のモノマー単位のモルドーピング比率は、1:1～1:10,000であることを特徴とする、請求項1～19のいずれかに記載の方法。

【請求項21】

有機マトリックス分子と有機ドーパントとを含む有機半導体物質であって、ドーパントが、請求項1～19のいずれか1項に記載の1つ以上の化合物であることを特徴とする、有機半導体物質。

【請求項22】

ドーパント対マトリックス分子またはポリマーマトリックス分子のモノマー単位のモルドーピング比率が、1:1～1:10,000であることを特徴とする、請求項21に記載の有機半導体物質。

【請求項23】

請求項21または22に記載の有機マトリックス分子と有機ドーパントとを含む有機半導体物質の製造方法であって、

上記ドーパントは、加熱および／または照射することにより、ドーパントを放出する前駆体化合物から気化することを特徴とする方法。

【請求項24】

有機半導体物質は、有機ドーパントによって、半導体マトリックス物質の電気特性を変化させるためにドーピングされており、ドーピングは、請求項1～20のいずれか1項に記載の化合物の少なくとも1つ以上を使用して行われている、有機半導体物質を含む電子素子。

【請求項25】

有機発光ダイオード(OLED)、光電池、有機太陽電池、有機ダイオード、または有機電界効果トランジスタである請求項24に記載の電子素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機半導体マトリックス物質をドーピングしてその電気特性を変化させるための、有機ドーパントとしての有機メソメリー化合物(organischen mesomeren Verbindung)の使用と、ドーピングされた半導体マトリックス物質と、ドーピングされた半導体マトリックス物質を含む電子素子(elektronisches Bauelement)とに関するものである。

【背景技術】

【0002】

数十年前からすでに、シリコン半導体のドーピングは、標準的技術である。この技術では、物質中に電荷担体を生成することにより、まずかなり低い伝導性を上昇させ、使用するドーパントの種類に応じて、半導体のフェルミ準位を変更する。

【0003】

同じく、数年前から、有機半導体の導電性は、そのドーピングにより、強い影響を受け

ることも知られている。このような有機半導体マトリックス物質は、電子供与性 (Elektronendonator-Eigenschaften) の良好な化合物、または、電子受容性 (Elektronenakzeptor-Eigenschaften) の良好な化合物から構成されている。電子供与物質のドーピングのために、テトラシアノキノンジメタン (TCNQ) または 2, 3, 5, 6-テトラフルオロテトラシアノ-1, 4-ベンゾキノンジメタン (F₄TCNQ) などの強い電子受容体 (Elektronen-Akzeptor) が知られている (例えば、非特許文献1、2参照)。M. Pfeiffer, A. Beyer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett., 73(22), 3202-3204(1998)。および J. Blochwitz, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett., 73(6), 729-731(1998)。これらは、電子供与型ベース物質 (ホール輸送物質) における電子移動プロセスによって、いわゆるホールを生成する。ホールの数および移動度によって、ベース物質の伝導性が、かなり大きく変化する。ホール輸送特性を有するマトリックス物質としては、例えば N, N'-過アリール化ベンジジンTPDまたは N, N', N'-過アリール化スターバースト化合物 (物質TDATAなど)、あるいは、特定の金属フタロシアニン (特に、亜鉛フタロシアニンZnPcなど) が知られている。

【非特許文献1】M. Pfeiffer, A. Beyer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett., 73(22), 3202-3204(1998)

【非特許文献2】J. Blochwitz, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett., 73(6), 729-731(1998)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、これまでに試験された化合物を、工業的に使用するには、ドーピングされた半導体有機層、または、このようなドーピング層を有する対応する電子素子を製造する際に、不利点がある。なぜなら、巨大技術的な製造設備 (grosstechnischen Produktionsanlagen) またはこのような工業的規模 (Technikumsmaassstab) では、製造プロセスを必ずしも正確に制御できないからである。その結果、所望の製品品質を得るためにプロセス内での制御および調整がより複雑になるか、あるいは、望ましくない製品誤差が生じてしまう。既知の有機電子供与体を使用する場合、電子素子構造 (例えば、発光ダイオード (OLED)、電界効果トランジスタ (FET) または太陽電池自体) について、さらに問題が生じる。上記の製造問題は、ドーパントを取り扱う際に、望ましくない不均一性が電子素子に生じるか、あるいは、望ましくない電子素子の劣化現象につながる可能性があるからである。しかし、同時に、使用するドーパントは、適切な電子親和性、および、その他の用途に応じた適切な特性を有している必要がある。なぜなら、例えばドーパントが、任意の条件下で、有機半導体層の伝導性、または、他の電気特性も決定するからである。従って、本発明の目的は、有機半導体をドーピングするための有機ドーパントを提供することであり、この有機ドーパントは、製造プロセス時により簡単に取り扱えるものであり、有機半導体物質をより再現可能なようにに製造できる電子部品につながるものである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明では、上記目的は、有機メソメリー化合物を、有機ドーパントとして使用することにより達成される。有機メソメリー化合物は、キノンまたはキノン誘導体、特に、置換、非置換、または、縮環 (anelliertes) キノンまたはキノン誘導体、または、1, 3, 2-ジオキサボリン (Dioxaborin) または 1, 3, 2-ジオキサボリン誘導体、特に、非置換、置換、または、縮環 1, 3, 2-ジオキサボリンまたは 1, 3, 2-ジオキサボリン誘導体である。また、有機メソメリー化合物の揮発性は、同じ気化条件下で、テトラフルオロテトラシアノキノンジメタン (F₄TCNQ) よりも低い。なお、本発明においてキノン誘導体は、特にキノイド化合物 (chinoide Systeme) と解される。このキノイド化合物では、1つ、2つまたはそれ以上のキノイド酸素原子が、メソメリー効果を有しおよび/または誘起的電子吸引力の (induktiv elektronenziehenden) 2重結合で結合する置換基 (doppelbindungsgebundenen Substituenten)、特に、以下に記載のような置換基に

よって置換されている。なお、誘起的電子吸引性の残基とは、炭素に対して、特に、不飽和な1つの炭化水素に対して、 π -I-効果を有している残基と解される。より高い気化温度、または、同じ条件下でのより低い揮発性によって、製造プロセスを、より良好に制御でき、かつ、より簡単に再現可能なように実施できるようになる。なお、キノンまたはその誘導体、または、1, 3, 2-ジオキサボリンまたはその誘導体を、ドーパントとして提供することにより、これらの低い拡散係数のために、各素子では経時変化しない部品構造 (zeitlich gleichbleibende Bauteilen) が保証される。ドーパントの電子親和性が有利なものである場合、有機半導体マトリックスの導電性を十分なものにできる。さらに、このドーパントは、接触部からドーパされる層への電荷担体注入を改善できる。さらに、ドーパされた有機半導体物質、および、その結果として生じる電子素子の長期安定性は、本発明で使用する化合物によって改善される。このことは、例えば時間が経つとともに見られるドーパント濃度の低下に関連している。さらに、このことは、ドーパされた層の安定性に関連している。ドーパされた層は、電子光学部品のドーパされていない層に隣接している。その結果、電子光学部品の電子光学的特性 (所定の波長での光出力 (Lichtausbeute) や太陽電池の効率など) の長期的安定性が増す。

【0006】

好ましい他の発展形態は、従属請求項に記載する。

【発明の効果】

【0007】

本発明にかかる有機ドーパントとしての有機メソメリー (mesomere) 化合物の使用は、以上のように、上記メソメリー化合物が、キノン、または、キノン誘導体、または、1, 3, 2-ジオキサボリン、または、1, 3, 2-ジオキサボリン誘導体であり、上記メソメリー化合物の揮発性が、同一の気化条件下で、テトラフルオロテトラシアノキノンジメタン (F4TCNQ) よりも低いという構成を備えているので、製造プロセスを、より良好に制御でき、かつ、より簡単に再現可能なように実施できるようになる。また、キノンまたはその誘導体の低い拡散係数のために、各素子では経時変化しない部品構造 (zeitlich gleichbleibende Bauteilen) が保証される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明の実施形態について説明すると以下のとおりである。

本実施形態では、揮発性は、同じ条件下 (例えば、 2×10^{-4} Pa の圧力、および、所定の気化温度、例えば 150°C) で測定した気化速度 (Verdampfungsrate) として、または、他は同じ条件下で、時間単位 (nm/秒) 毎の層厚成長として測定した基板の蒸着速度 (Bedampfungsrate) として決定してもよい。本発明の化合物の揮発性は、好ましくは、F4TCNQの0.95または0.9倍以下、特に好ましくは0.8倍以下、さらに好ましくは0.5倍以下、特に好ましくは0.1倍以下または0.05倍以下または0.01倍以下またはそれ未満である。

【0009】

本発明の化合物の基板への蒸着速度は、例えば、OLEDを製造する際に一般的に使用されているような水晶厚モニター (Quartz-dickenmonitors) によって測定してもよい。特に、マトリックス物質とドーパントとの蒸着速度の比率は、2つの別々の水晶厚モニターを使用してこれらを別々に測定することによって決定してもよい。これは、ドーピング比率を設定するためである。

【0010】

F4TCNQの揮発性に対する相対的な揮発性は、それぞれ、純粋な化合物 (reinen Verbindung) の揮発性、または、任意のマトリックス物質 (例えば ZnPc) からの揮発性に関するものである。

【0011】

本発明で使用する化合物は、ほぼ、または、事実上、分解せずに気化する性質を有していることが好ましい。しかし、場合によっては、本発明で使用する化合物を遊離させるよ

うな目的を持つ前駆体も、ドーパント源(Dotandenquelle)として用いることができる(例えば、例えば揮発性または不揮発性の無機または有機酸の酸添加塩(Säureadditionssalze)、または上記化合物の電荷移動錯体(Charge-Transfer-Komplex))。ただし、酸または電子供与体は、不揮発性または弱揮発性であるか、あるいは、電荷移動錯体自体が、ドーパントとして作用することが好ましい。

【0012】

ドーパントは、以下のように選択されていることが好ましい。すなわち、任意のマトリックス物質(例えば、亜鉛フタロシアニンまたは他の以下に記載のマトリックス物質)について、同じ条件下(特にドーピング濃度(モル比率 ドーパント:マトリックス、層厚、電流の強さ)のような条件)において、F4TCNQと全く同じ、または、好ましくは、F4TCNQよりも高い伝導度となるように、ドーパントが選択されていることが好ましい。例えば、伝導度(S/cm)は、ドーパントとしてF4TCNQを使用する場合の電導性の1.1倍、1.2倍と同じ/よりも大きい、または、1.5倍または2倍と同じ/よりも大きい。

【0013】

本発明で使用されるドーパントは、以下のように選択されていることが好ましい。すなわち、このドーパントがドーピングされた半導体有機マトリックス物質の伝導度(S/cm)は、温度が100℃から室温(20℃)に変化した後も、100℃のときの値の20%以上、好ましくは30%以上、特に好ましくは50%以上または60%であるように選択されている。

【0014】

上記の好ましいホール輸送物質HTのためのドーパントとして、本発明では、様々なキノン誘導体のほかに1,3,2-ジオキサボリンを使用できる。

【0015】

〔キノイド構造〕

本発明に基づいて使用されるキノイド化合物では、(キノイド化合物は、オルトまたはパラキノン組織でもよく、多核キノイド構造の場合、混合オルト-パラキノイド構造が生じることもある)キノイド化合物の1,2,3または4つまたは全てのキノイド=O-基が、以下に置換基S1~S11,S13~S21のために規定されているような群から選択されていてもよい。また、場合によっては、S1を含まないこともあるが、この場合には、置換基は、後述のように規定されている。

【0016】

本発明に基づいて使用されるキノイド化合物では、キノイド=O-基を置換する、1、2、3、4つまたはそれ以上または全ての置換基は、S1、S2、S3、S4、S5、S6、S7、S8、S9、S10、S11、S14、S15、およびS16(場合によっては、S1を含まない)からなる群より選択されていてもよい。または、S1、S5、S6、S7、S8、S9、S10、S11、S12、S13、S14、およびS16(場合によってはS1を含まない)からなる群より選択されていてもよい。または、S3、S4、S6、S7、S8、S9、S10、S15、およびS16(場合によってはS1を含まない)からなる群より選択されていてもよい。

【0017】

本発明に基づいて使用されるキノイド化合物では、キノイド=O-基を置換する1、2、3、4つまたはそれ以上または全ての置換基は、S1、S5、S7、S8、S9、S11、S14、S16、S17、S18、S19、S20、およびS21(場合によってはS1を含まない)からなる群、または、S1、S5、S8、S9、S11、S14、S16、およびS18(場合によってはS1を含まない)からなる群から選択されていてもよい。

【0018】

特に、キノイド基=Oを置換する1、2、3、4つまたはそれ以上または全ての置換基は、 $=C(CN)_2$ 、 $=N(CN)$ 、 $=N(NO_2)$ 、 $=C(CN)(C(O)R)$ 、ま

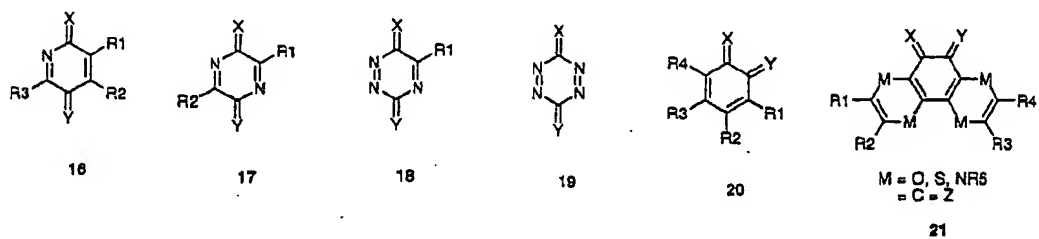
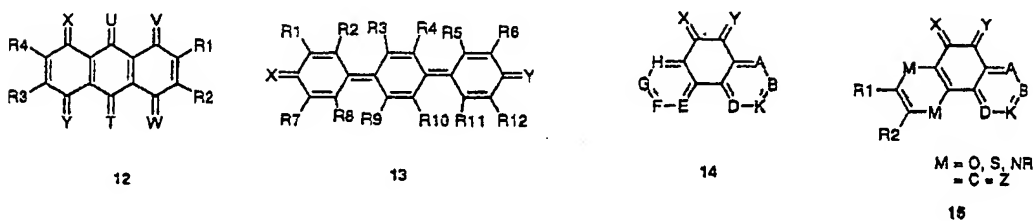
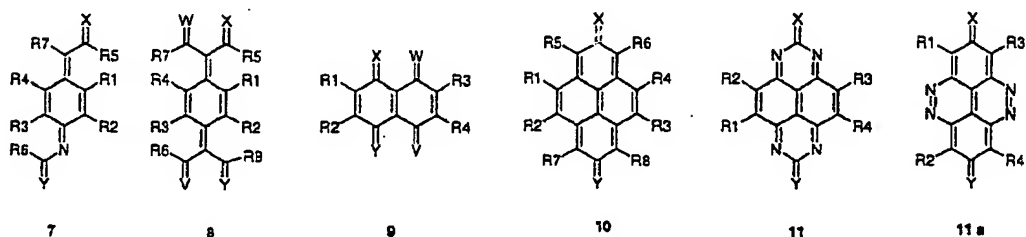
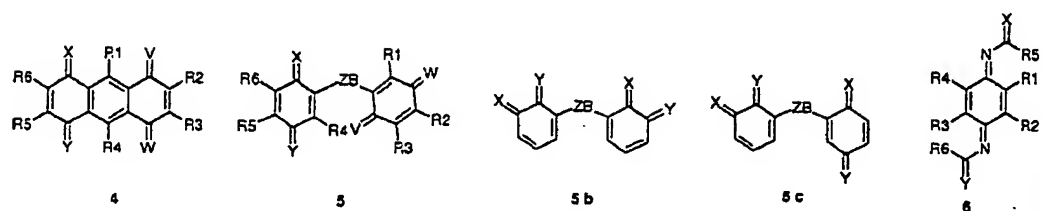
たは $=N(C(O)R)$ でもよい。好ましくは、キノイド構造の1、2、3、4つまたは複数または全てのキノイド置換基は、メソメリー結合した $-NO_2$ および/または $-C(O)R$ 基を含んでいてもよい。

【0019】

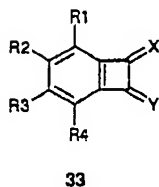
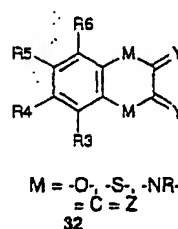
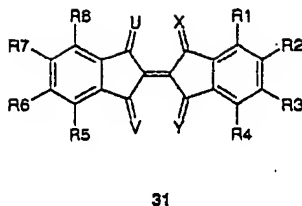
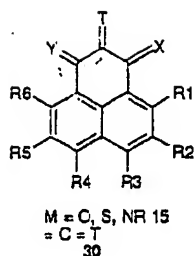
本発明では、以下のキノイド基本骨格を有する化合物を使用できる。

【0020】

Chemical structures 1 through 3c are shown. Structure 1 is a benzene ring with substituents R1, R2, R3, R4, X, and Y. Structure 2 is a naphthalene ring with substituents R1 through R8, X, and Y. Structure 3 is a naphthalene ring with substituents R1 through R8, X, and Y, with a subscript m+1. Structure 3b is a naphthalene ring with substituents R1 through R8, X, and Y, with a subscript m. Structure 3c is a naphthalene ring with substituents R1 through R8, X, and Y, with a subscript m.



【化2】



ただし、化合物3、3b、3cでは、mは、0、1、2、3、4～6またはそれ以上であってもよい。

【0022】

また、化合物25～27では、基Mの置換基Zが、他の置換基X、Y、V、Wとは同じであっても異なってもよい。

【0023】

ただし、化合物25では、2つの基M、または、=C=Zに等しいMにおいては、2つの基Zが、同じであっても、異なってもよい。

【0024】

また、化合物32では、1つまたは2つの基Mが=C=Zではないことが好ましい。

【0025】

記載の化合物は、それぞれ、全ての立体異性体 (Stereoisomere)、特に、シン異性体およびアンチ異性体 (syn- und anti-Isomere) を含んでいてもよい。ただし、シン異性体およびアンチ異性体がそれぞれ立体的に可能なものであることを条件とする。

【0026】

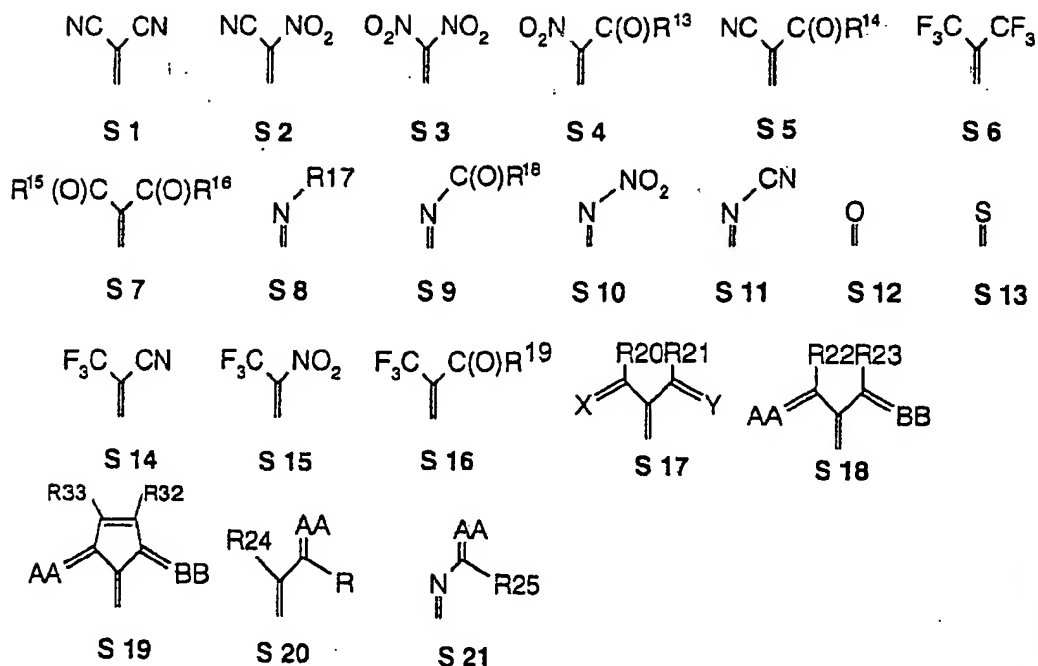
置換基T、U、V、W、X、Y、Zは、この場合、好ましくは、メソメリー効果を有する、および/または、炭素または炭化水素、特に飽和炭化水素に関し誘起的吸引力を有し、2重結合で結合された置換基であることが好ましい。

【0027】

特に、化合物1～33では、置換基T、U、V、W、X、Yおよび/またはZが、それぞれ同じであっても、あるいは、異なってもよく、一般式一般式S1、S2、S3、S4、S5、S6、S7、S8、S9、S10、S11、S12、S13、S14、S15、S16、S17、S18、S19、S20、およびS21

【0028】

【化3】

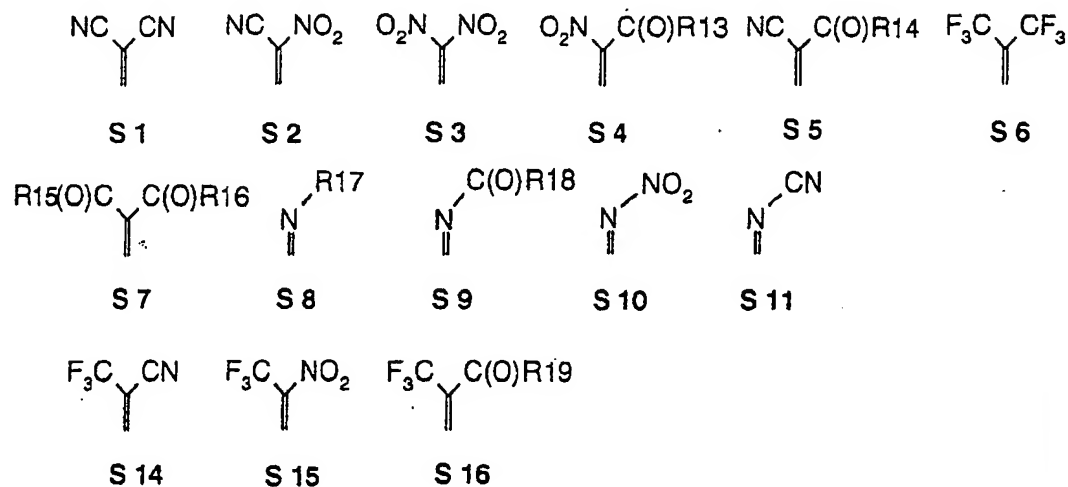


からなる群より選択されていてもよい。ただし、Rは、有機残基または水素であることが好ましい。R 17は、特に $-\text{CF}_3$ でもよい。あるいは、R 17は、過フッ素化アルキル (Perfluoralkyl) (特にC 1～C 6を含む) でもよい。同じく、置換基がS 17である場合、置換基S 17のXおよびYは、S 17および/またはS 18～S 21ではないことが好ましい。

【0029】

置換基T, U, V, W, Xおよび/またはZは、化合物1～33では、特に、それぞれ、同じであっても、あるいは、異なってもよく、一般式S 1、S 2、S 3、S 4、S 5、S 6、S 7、S 8、S 9、S 10、S 11、S 14、S 15、およびS 16

【化4】



からなる群より選択されていてもよい。ただし、Rは、有機残基または水素であることが好ましい。この場合、基S 8のR 17は、特に $-\text{CF}_3$ である。あるいは、基S 8のR 17は、一般的に、過フッ素化アルキル (特にC 1～C 6を含む) である。特に、置換基の1, 2, 3, 4つまたは全てが、この群から選択されていてもよい。特に、XおよびYは、同じであっても、異なってもよい。また、X、Y、または、XおよびYが、この群

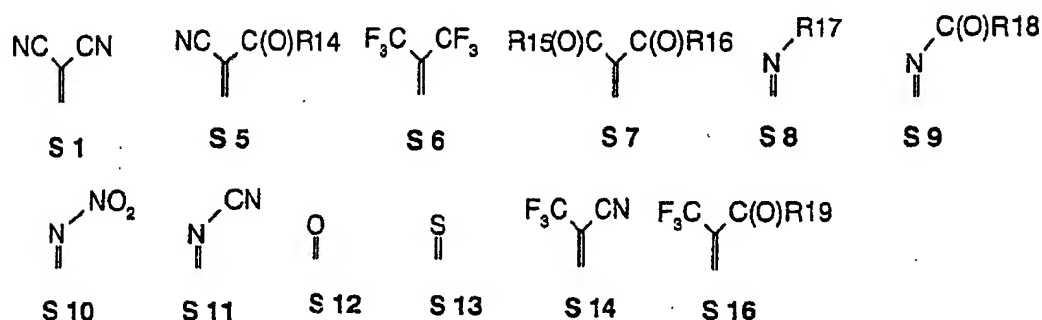
から選択されていてもよい。特に、あるいは／さらに (alternativ oder zusaetzlich)
、VおよびWが、同じであっても、異なってもよい。また、V、W、または、Vおよ
びWが、この群から選択されていてもよい。

【0030】

置換基T, U, V, W, X, Yおよび／またはZは、化合物1〜33では、それぞれ同
じであっても、異なってもよく、一般式S1、S5、S6、S7、S8、S9、S1
0、S11、S12、S13、S14、およびS16

【0031】

【化5】



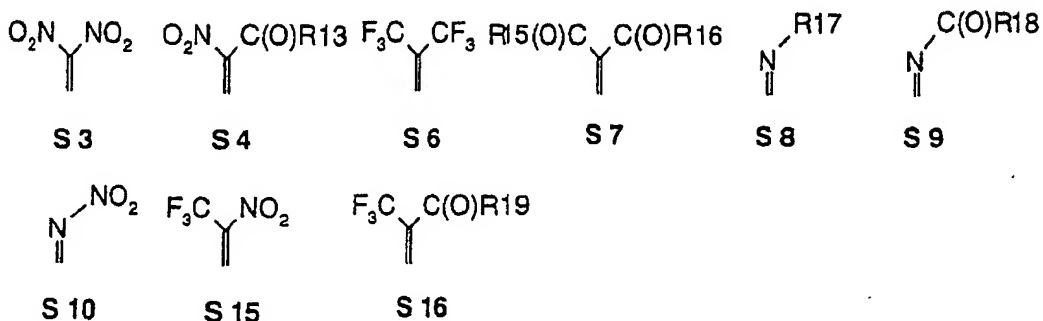
からなる群より選択されていてもよい。ただし、Rは、有機残基または水素であることが
好ましい。この場合、基S8のR17は、特に $-\text{CF}_3$ でもよい。あるいは、基S8のR
17は、一般的に、過フッ素化アルキル（特にC1〜C6を含む）でもよい。特に、置換
基の1, 2, 3, 4つまたは全てが、この群から選択されていてもよい。特に、Xおよび
Yは、同じであっても、異なってもよい。また、X、Y、または、XおよびYが、こ
の群から選択されていてもよい。特に、あるいは／さらに、VおよびWは、同じまたは異
なってもよい。また、V、W、または、VおよびWが、この群から選択されていても
よい。

【0032】

化合物1〜33では、置換基T, U, V, W, X, Yおよび／またはZが、それぞれ同
じであっても、異なってもよく、一般式S3、S4、S6、S7、S8、S9、S1
0、S15、およびS16

【0033】

【化6】



からなる群より選択されていてもよい。ただし、Rは、有機残基または水素であることが
好ましい。この場合、基S8のR17は、特に $-\text{CF}_3$ でもよい。あるいは、基S8のR
17は、一般的に、過フッ素化アルキル（特にC1〜C6を含む）でもよい。特に、置換
基の1, 2, 3, 4つまたは全てが、この群から選択されていてもよい。特に、Xおよび
Yは、同じであっても、異なってもよい。また、X、Y、または、XおよびYが、こ
の群から選択されていてもよい。特に、あるいは／さらに、VおよびWは、同じであつて
も、異なってもよい。また、V、W、または、VおよびWが、この群から選択されて

いてもよい。

【0034】

化合物1〜33では、置換基T, U, V, W, X, Yおよび／またはZが、それぞれ同じであっても、異なってもよく、S1、S5、S7、S8、S9、S11、S14、S16、S17、S18、S19、S20、およびS21（場合によってはS1を含んでいない）からなる群、または、S1、S5、S8、S9、S11、S14、S16、およびS18（場合によっては、S1を含んでいない）からなる群から選択されていてもよい。特に、置換基の1、2、3、4または全てが、この基から選択されていてもよい。特に、XおよびYは、同じであっても、異なってもよい。また、X、Y、または、XおよびYが、この群から選択されていてもよい。特に、あるいは／さらに、VおよびWは、同じであっても、異なってもよい。また、V、W、または、VおよびWが、この群から選択されていてもよい。

【0035】

化合物1〜33では、置換基間の以下のような関係が該当することがある。以下のような置換基関係（Substituentenbeziehungen）は、特に、置換基S1〜S21の基に該当することがある。以下のような置換基関係は、置換基S1〜S11、S14〜S16の基に該当することがある。以下のような置換基関係は、置換基S1、S5〜S14、S16の基に該当することがある。以下のような置換基関係は、基S3、S4、S6〜S10、S15、S16に該当することがある。

【0036】

Xおよび／またはYは、 $=O$ または $=C(CN)_2$ でなくてもよい。あるいは、Xおよび／またはYは、同時に $=O$ または $=C(CN)_2$ でなくてもよい。このことは、特に、単核キノイドドーパントに該当する。なお、この単核キノイドドーパントの置換基は、芳香族環を1つ形成するか、又は全く形成しないことが好ましい。特に、このことは、化合物1〜20に該当することがある。あるいは／さらに、Vおよび／またはWは、 $=O$ または $=C(CN)_2$ でなくてもよい。あるいは、Vおよび／またはWは、同時に $=O$ または $=C(CN)_2$ でなくてもよい。

【0037】

本発明で使用する化合物は、それぞれ、 $=X$ と $=X$ とは同じであり、および／または、 $=U$ と $=T$ とは同じであり、および／または、 $=V$ と $=W$ とは同じであることが好ましい。

【0038】

置換基AAとBBとは、それぞれ、同じであることが好ましくいが、これらは、相互に異なってもよい。

【0039】

$=X$ 、 $=Y$ 、 $=U$ 、 $=V$ 、 $=T$ 、 $=W$ 、 $=Z$ の置換基の1つまたは2つ、または、上記基の全ての置換基が、 $=O$ とは異なってもよい。

【0040】

$=X$ および $=Y$ は、 $=O$ と異なってもよい。

【0041】

$=X$ 、 $=Y$ 、 $=U$ 、 $=V$ 、 $=T$ 、 $=W$ 、 $=Z$ の置換基の少なくとも1つまたは2つ、または、上記基の全ての置換基は、 $=S$ とは異なっていることが好ましい。

【0042】

$=Z$ および $=Y$ の少なくとも1つまたは2つの置換基は、 $=S$ とは異なっていることが好ましい。

【0043】

$=X$ 、 $=Y$ 、 $=U$ 、 $=V$ 、 $=T$ 、 $=W$ 、 $=Z$ の置換基の1つまたは2つ、または、上記基の全ての置換基は、 $=C(CN)_2$ とは異なってもよい。

【0044】

$=X$ および $=Y$ の少なくとも1つまたは2つの置換基は、 $=C(CN)_2$ とは異なって

いてもよい。

【0045】

=Xおよび=Yの少なくとも1つまたは2つの置換基は、=N(CN)に等しいことが好ましい。あるいは／さらに、置換基=Vおよび=Wの1つまたは両方が、=N(CN)に等しく、および／または、置換基=Uおよび=Tの1つまたは両方が、=N(CN)であることが好ましい。

【0046】

=Xおよび=Yの少なくとも1つまたは2つの置換基、および／または、基=Vおよび=Wの1つまたは2つの置換基は、=N(NO₂)に等しいことが好ましい。

【0047】

=Xおよび=Yの少なくとも1つまたは2つの置換基、および／または、=Vおよび=Wの1つまたは2つの置換基は、=NRに等しいことが好ましい。この場合、Rは、-CF₃でもよい。あるいは、Rは、一般的に、過フッ素化アルキル(特に、C1~C6を含む)でもよい。

【0048】

=Xおよび=Yの少なくとも1つまたは2つの置換基、および／または、=Vおよび=Wの1つまたは2つの置換基は、=N(C(O)R¹⁸)に等しいことが好ましい。

【0049】

=Xおよび=Yの少なくとも1つまたは2つの置換基、および／または、基=Vおよび=Wの1つまたは2つの置換基は、=C(NO₂)₂に等しいことが好ましい。

【0050】

=Xおよび=Yの少なくとも1つまたは2つの置換基、および／または、=Vおよび=Wの1つまたは2つの置換基は、=C(C(O)R¹³)(C(O)R¹⁴)に等しいことが好ましい。

【0051】

=Xおよび=Yの少なくとも1つまたは2つの置換基、および／または、=Vおよび=Wの1つまたは2つの置換基は、=C(CF₃)₂に等しいか、あるいは、一般的に、=C(過フッ素化アルキル)₂(特に、C1~6を含む)であることが好ましい。

【0052】

=X, =Y, =U, =V, =T, =W, =Zの置換体の少なくとも1つまたは2つまたはそれ以上または全てが、=N(CN)に等しいことが好ましい。

【0053】

=X, =Y, =U, =V, =T, =W, =Zの置換体の少なくとも1つまたは2つまたはそれ以上または全てが、=C(NO₂)₂に等しいか、あるいは、キノイド構造と共役した(konjugierte)NO₂基を含んでいることが好ましい。

【0054】

=X, =Y, =U, =V, =T, =W, =Zの置換体の少なくとも1つまたは2つまたはそれ以上または全てが、=N(NO₂)に等しいことが好ましい。

【0055】

=X, =Y, =U, =V, =T, =W, =Zの置換体の少なくとも1つまたは2つまたはそれ以上または全てが、=NRに等しいことが好ましい。この場合、Rは、特に-CF₃でもよい。あるいは、Rは、特にC1~6を含む過フッ素化アルキルでもよい。

【0056】

=X, =Y, =U, =V, =T, =W, =Zの置換体の少なくとも1つまたは2つまたはそれ以上または全てが、=N(C(O)R¹⁸)に等しいことが好ましい。

【0057】

=X, =Y, =U, =V, =T, =W, =Zの置換体の少なくとも1つまたは2つまたはそれ以上または全てが、=C(C(O)R¹³)(C(O)R¹⁴)に等しいか、あるいは、キノイド構造と共役したC(O)R-基を含んでいることが好ましい。

【0058】

$=X, =Y, =U, =V, =T, =W, =Z$ の置換体の少なくとも1つまたは2つまたはそれ以上または全てが、 $=C(CF_3)_2$ に等しいか、あるいは、一般的に、 $=C$ （過フッ素化アルキル）₂（特に、C1～6を含む）であることが好ましい。

【0059】

特に、化合物1～31では、それぞれ、 $X=Y$ であってもよい。また、全ての置換基X, Y, U, V, T, W, Zは、同じでもよいが、これに制限されるものではない。従って、キノイド化合物の場合、一般的に、全てのキノイド置換基は、同じでもよい。

【0060】

場合によっては、X, Y、または、XおよびYは、Oに等しくない（特に、化合物1、または、化合物20、または、キノイド環（chinoiden Ring）を1つだけ含む化合物の場合）。場合によっては、X, Y、または、XおよびYは、Sに等しくない（特に、化合物1または化合物20の場合）。場合によっては、X, Y、または、XおよびYは、 $=C(CN)_2$ に等しくない（特に、化合物1または化合物20の場合）。このことは、特に、6員キノイド環を有する化合物、特に、6個のC原子を有する環に該当する。

【0061】

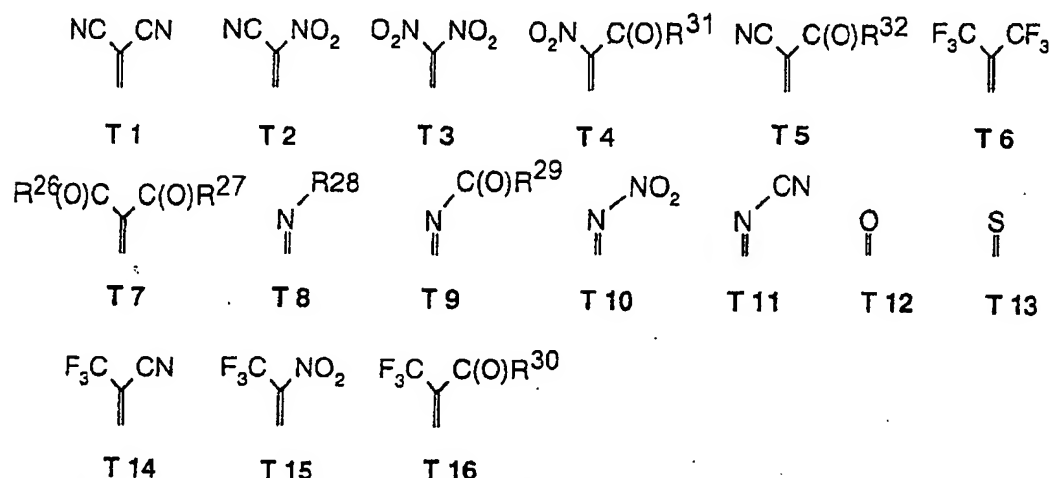
化合物が、少なくとも1つまたは2つまたはそれ以上のキノイド=O基および/または=S基を備えている場合、特に、このことが、化合物1～33のT, U, V, W, X, YまたはZに該当する場合、特に、X, Y、または、XおよびYが、OまたはSに等しい場合、キノイド環は、特にキノイド環が1つしかないとする、少なくとも1つまたは少なくとも2つのアリール残基によって、縮環または置換されていることが好ましい。なお、アリール残基の1つ、複数または全ては、ヘテロ原子を備えていてもよい。

【0062】

置換基AAおよび/またはBBは、二重結合し、メソメリー効果を有しおよび/または誘起的電子吸引力の置換基であり、一般式T1、T2、T3、T4、T5、T6、T7、T8、T9、T10、T11、T12、T13、T14、T15、およびT16

【0063】

【化7】



からなる群より選択されていることが好ましい。ただし、場合によっては、他の適切な2結合（zweibindige）で、かつ、特に二重結合の置換基を使用できる。R²⁸は、特に、 $-CF_3$ でもよい。あるいは、R²⁸は、他の過フッ素化アルキル基（好ましくはC1～6を含む）でもよい。

【0064】

本発明の化合物は、1つのキノイド環と、縮環しおよび/またはそれぞれ1つの残基Rを形成する1, 2, 3つまたはそれ以上の芳香族環とを有するキノイド構造でもよい。芳香族環は、1つまたは複数のヘテロ原子をそれぞれ備え、置換されていても、置換されていなくてもよい。キノイド構造は、オルトキノイド構造またはパラキノイド構造でもよい。

。キノイド構造は、特に、化合物1〜33からなる群から選択されていてもよいが、これに限られるものではない。芳香族環の1, 2, 3つまたはそれ以上または全てが、基 $M1-C(R)=C(R)-M2$ —または $-M1-C(=Z)-M2$ —(ただし、 $M1, M2$ は、同じおよび／または同じではなく、基 $O-$ 、 $-S-$ 、および $-NR-$ からなる群より選択されていてもよい)によるものであってもよい。

さらに、本発明は、2つの環を含むキノイド構造を有する化合物をさらに含んでいる。2つの環は、それぞれ、5または6個の環原子を含む。環原子は、1, 2, 3, 4, 5, 6またはそれ以上の芳香族環と縮環していてもよく、および／または、残基 R を形成しながら置換されていてもよい。芳香族環は、置換されていても、置換されていなくてもよい。

【0065】

これらの環は、6個の原子を含んでいることが好ましい。この6個の原子は、6個の炭素原子でもよい。1つ以上の環、または、各化合物全体において、1, 2, 3, 4つまたはそれ以上の C 原子が、 O, S, N などのヘテロ原子によって置換されていてもよい。様々なキノイド構造は、 $C-C$ 結合またはヘテロ原子- C 結合でもよい1つ以上の2重結合または3重結合によって縮環されていても、メソメリー結合していても、または、他の方法で結合していてもよい。上記化合物は、特に、化合物1〜33の基から選択されていてもよいが、これに限定されるものではない。芳香族環の1, 2, 3つまたはそれ以上または全てが、基 $M1-C(R)=C(R)-M2$ —または $-M1-C(=Z)-M2$ —(ただし、 $M1, M2$ は、同じおよび／または同じではなく、 $-O-$ 、 $-S-$ 、および $-NR-$ からなる群より選択されていてもよい)によるものであってもよい。

【0066】

さらに、本発明は、それぞれ相互に独立して5つまたは6つの原子を含む3または4つのキノイド環を有する化合物に関するものであり、これら原子は、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9または10個の縮環された、または、残基 R を形成する6個の原子を有する芳香族環を含んでいてもよい。芳香族環は、置換されていても、置換されていなくてもよい。1つの環、または、複数の環または化合物全体の炭素原子のうち、1, 2, 3または4つの原子は、 O, N または P などのヘテロ原子でもよい。化合物は、特に、化合物1〜33からなる群より選択されていてもよいが、これに限定されるものではない。芳香族環の1, 2, 3つまたはそれ以上または全てが、基 $-M1-C(R)=C(R)-M2$ —または $-M1-C(=Z)-M2$ —(ただし、 $M1, M2$ は、同じおよび／または同じではなく、 $-O-$ 、 $-S-$ 、および $-NR-$ からなる群より選択されていてもよい)によるものであってもよい。

【0067】

これには関係なく、本発明で使用される化合物は、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9または10個のアリール残基を含んでいてもよい。アリール残基のうち、好ましくは少なくとも1つ、複数、または、特に好ましくは、全てが、1つまたは複数のキノイド構造と縮環し、および／または、相互に縮環し、および／または、残基 R を形成する。芳香族環は、置換されていても、置換されていなくてもよい。アリール残基とは、ここでは、ヘテロアリール残基をも含むものと解される。アリール残基は、キノイド環のメソメリー結合によりそれぞれ2つのキノイド環を相互結合することが好ましい。キノイド構造は、特に、化合物1〜33からなる群より選択されていてもよいが、これに限定されるものではない。芳香族環の1, 2, 3つまたはそれ以上または全てが、基 $-M1-C(R)=C(R)-M2$ —または $-M1-C(=Z)-M2$ —(ただし、 $M1, M2$ は、同じおよび／または同じではなく、 $-O-$ 、 $-S-$ 、および $-NR-$ からなる群より選択されていてもよい)によるものであってもよい。従って、例えば、化合物4、化合物22または化合物23では、それぞれ、2または3つまたはそれ以上の(ヘテロ)アリール環が、キノイド環の間に、これらを架橋しながら配置されていてもよい。

【0068】

上記キノイド構造の芳香族環および／または基 $-M1-C(R)=C(R)-M2$ —ま

たは $-M1-C(=Z)-M2-$ は、過ハロゲン化、特に、過フッ素化されているか、あるいは、過シアノ置換されている(percyanosubstituiert)ことが好ましい。他の非芳香族および/または非キノイド環は含まれていないことが好ましい。

【0069】

これとは関係なく、本発明で使用される化合物は、2, 3, 4, 5または6またはそれ以上のキノイド環組織を含んでいてもよい。キノイド環の1つ、または、複数、または、全てが、5または6員(5- oder 6-gliedrig)であることが好ましい。環構成炭素原子は、ヘテロ原子によって置き換えられていてもよい。キノイド環の少なくとも2つ、それ以上、または、全ては、相互にメソメリー結合しながらより大きなキノイド構造に縮環していてもよい。または、1つ以上の架橋によって相互にメソメリー結合していてもよい。または、より大きなメソメリー組織を形成せずに結合されていてもよい。化合物は、特に、化合物1〜33からなる群より選択されていてもよいが、これに限定されるものではない。キノイド構造は、特に、化合物1〜33からなる群より選択されていてもよいが、これに限定されるものではない。芳香族環の1, 2, 3つ、またはそれ以上、または全ては、基 $-M1-C(R)=C(R)-M2-$ または $-M1-C(=Z)-M2-$ (ただし、M1, M2は、同じおよび/または同じではなく、 $-O-$ 、 $-S-$ 、および $-NR-$ からなる群より選択されていてもよい)によるものであってもよい。

【0070】

化合物14、15の置換基A、B、K、D、E、F、G、Hは、異なってもよいし、同じでもよく、以下の構造であると考えられる。イミン-窒素 $=N-$ 、ホスフィン(Phosphin) $=P-$ 、または、置換されたメチレン炭素 $=C-R^{1-8}$ 。

【0071】

本発明の全ての化合物では、1つ、複数、または全てのN原子が、P原子によってそれぞれ置き換えられていてもよい。

【0072】

本発明では、特に、以下の置換パターン(Substitutionsmuster)を有する以下の化合物を使用できる。

【0073】

化合物1, 2, 3 ($m=0$), 3 ($m=1$), 3 ($m=3$), 3 ($m=4$), 3b ($m=1$), 3b ($m=2$), 3b ($m=3$), 3b ($m=4$), 3c ($m=1$), 3c ($m=2$), 3c ($m=3$), 3c ($m=4$), 6, 7, 10, 11, 11a, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21 (Mについては、 $=C=Z$ に等しくない), 26 (Mについては、 $=C=Z$ に等しくない), 27 (Mについては、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR-$ または $=C=Z$ に等しい。ただし $Z=S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12, S13, S14, S15, S16, S17, S18, S19, S20$ または $S21$), 28 (ただし、 $U=S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12, S13, S14, S15, S16, S17, S18, S19, S20$ または $S21$), 30 (ただし、Mは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR-$ または $=C=T$ に等しい。ただし、 $T=S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12, S13, S14, S15, S16, S17, S18, S19, S20$ または $S21$), 32, 33は、特に、それぞれ、以下の具体的な置換パターンを備えている。化合物のそれぞれ1つ1つに、以下の表1〜表21に示すように、第1行目の置換基Xと、その下に記載されている後続の行の置換基Yとが割り当てられている。

【0074】

ただし、XおよびYは以下に示す表1の通りである。

【0075】

【表1】

X:	S1, S1, S1, S1, S1, S1, S1, S1, S1, S1, S1, S1, S1, S1,
Y:	S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12, S13, S14,
X:	S1, S1, S1, S1, S1, S1, S1
Y:	S15, S16, S17, S18, S19, S20, S21

あるいは、XおよびYは以下に示す表2の通りである。

【0076】

【表2】

X:	S2, S2, S2, S2, S2, S2, S2, S2, S2, S2, S2, S2, S2, S2,
Y:	S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12, S13, S14,
X:	S2, S2, S2, S2, S2, S2, S2
Y:	S15, S16, S17, S18, S19, S20, S21

あるいは、XおよびYは以下に示す表3の通りである。

【0077】

【表3】

X:	S3, S3, S3, S3, S3, S3, S3, S3, S3, S3, S3, S3, S3, S3,
Y:	S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12, S13, S14,
X:	S3, S3, S3, S3, S3, S3, S3
Y:	S15, S16, S17, S18, S19, S20, S21

あるいは、XおよびYは以下に示す表4の通りである。

【0078】

【表4】

X:	S4, S4, S4, S4, S4, S4, S4, S4, S4, S4, S4, S4, S4, S4,
Y:	S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12, S13, S14,
X:	S4, S4, S4, S4, S4, S4, S4
Y:	S15, S16, S17, S18, S19, S20, S21

あるいは、XおよびYは以下に示す表5の通りである。

【0079】

【表5】

X:	S5, S5, S5, S5, S5, S5, S5, S5, S5, S5, S5, S5, S5, S5,
Y:	S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12, S13, S14,
X:	S5, S5, S5, S5, S5, S5, S5
Y:	S15, S16, S17, S18, S19, S20, S21

あるいは、XおよびYは以下に示す表6の通りである。

【0080】

X: S6, S6, S6, S6, S6, S6, S6, S6, S6, S6, S6, S6, S6, S6, S6,
Y: S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12, S13, S14,
X: S6, S6, S6, S6, S6, S6, S6
Y: S15, S16, S17, S18, S19, S20, S21

【表7】

【表8】

【表9】

【表10】

【0085】

【表11】

X: S11, S11, S11, S11, S11, S11, S11, S11, S11, S11, S11, S11,
 Y: S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12,
 X: S11, S11, S11, S11, S11, S11, S11, S11
 Y: S13, S14, S15, S16, S17, S18, S19, S20, S21

あるいは、XおよびYは以下に示す表12の通りである。

【0086】

【表12】

X: S12, S12, S12, S12, S12, S12, S12, S12, S12, S12, S12, S12,
 Y: S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12,
 X: S12, S12, S12, S12, S12, S12, S12, S12
 Y: S13, S14, S15, S16, S17, S18, S19, S20, S21

あるいは、XおよびYは以下に示す表13の通りである。

【0087】

【表13】

X: S13, S13, S13, S13, S13, S13, S13, S13, S13, S13, S13, S13,
 Y: S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12,
 X: S13, S13, S13, S13, S13, S13, S13, S13
 Y: S13, S14, S15, S16, S17, S18, S19, S20, S21

あるいは、XおよびYは以下に示す表14の通りである。

【0088】

【表14】

X: S14, S14, S14, S14, S14, S14, S14, S14, S14, S14, S14, S14,
 Y: S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12,
 X: S14, S14, S14, S14, S14, S14, S14, S14
 Y: S13, S14, S15, S16, S17, S18, S19, S20, S21

あるいは、XおよびYは以下に示す表15の通りである。

【0089】

【表15】

X: S15, S15, S15, S15, S15, S15, S15, S15, S15, S15, S15, S15,
 Y: S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12,
 X: S15, S15, S15, S15, S15, S15, S15, S15
 Y: S13, S14, S15, S16, S17, S18, S19, S20, S21

あるいは、XおよびYは以下に示す表16の通りである。

【0090】

【表16】

X: S16, S16, S16, S16, S16, S16, S16, S16, S16, S16, S16, S16,
 Y: S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12,
 X: S16, S16, S16, S16, S16, S16, S16, S16
 Y: S13, S14, S15, S16, S17, S18, S19, S20, S21

あるいは、XおよびYは以下に示す表17の通りである。

【0091】

【表17】

X: S17, S17, S17, S17, S17, S17, S17, S17, S17, S17, S17, S17,
 Y: S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12,
 X: S17, S17, S17, S17, S17, S17, S17, S17
 Y: S13, S14, S15, S16, S17, S18, S19, S20, S21

あるいは、XおよびYは以下に示す表18の通りである。

【0092】

【表18】

X: S18, S18, S18, S18, S18, S18, S18, S18, S18, S18, S18, S18,
 Y: S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12,
 X: S18, S18, S18, S18, S18, S18, S18, S18
 Y: S13, S14, S15, S16, S17, S18, S19, S20, S21

あるいは、XおよびYは以下に示す表19の通りである。

【0093】

【表19】

X: S19, S19, S19, S19, S19, S19, S19, S19, S19, S19, S19, S19,
 Y: S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12,
 X: S19, S19, S19, S19, S19, S19, S19, S19, S19
 Y: S13, S14, S15, S16, S17, S18, S19, S20, S21

あるいは、XおよびYは以下に示す表20の通りである。

【0094】

【表20】

X: S20, S20, S20, S20, S20, S20, S20, S20, S20, S20, S20, S20,
 Y: S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12,
 X: S20, S20, S20, S20, S20, S20, S20, S20, S21
 Y: S13, S14, S15, S16, S17, S18, S19, S20, S21

あるいは、XおよびYは以下に示す表21の通りである。

【0095】

【表21】

X: S21, S21, S21, S21, S21, S21, S21, S21, S21, S21, S21, S21,
 Y: S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12,
 X: S21, S21, S21, S21, S21, S21, S21, S21, S21,
 Y: S13, S14, S15, S16, S17, S18, S19, S20, S21.

化合物4、5、5b、5c、8、9、12、21（ただし、2つの残基Mは、VおよびWに等しい）、22、23、24、24a、24b、25および26（Mについては、=C=Zに等しくない）、27（Mについては、=C=Zに等しくない）、29、31は、特に、それぞれ、以下の表22～表42に示す具体的な置換パターンを備えており、化合物のそれぞれ1つ1つが、以下のように、第1行目の置換基Xと、それぞれ行の始まりに示すように、後続の行の下位の置換基Vとに割り当てられている。

ただし、X=YおよびV=Wであり、XおよびVは以下に示す表22の通りである。

【0096】

【表22】

X: S1, S1, S1, S1, S1, S1, S1, S1, S1, S1, S1, S1, S1, S1,
 V: S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12, S13, S14,
 X: S1, S1, S1, S1, S1, S1, S1,
 V: S15, S16, S17, S18, S19, S20, S21

あるいは、XおよびVは以下に示す表23の通りである。

【0097】

【表23】

X: S2, S2, S2, S2, S2, S2, S2, S2, S2, S2, S2, S2, S2, S2,
 V: S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12, S13, S14,
 X: S2, S2, S2, S2, S2, S2, S2,
 V: S15, S16, S17, S18, S19, S20, S21

あるいは、XおよびVは以下に示す表24の通りである。

【0098】

【表24】

X: S3, S3, S3, S3, S3, S3, S3, S3, S3, S3, S3, S3, S3, S3,
 V: S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12, S13, S14,
 X: S3, S3, S3, S3, S3, S3, S3,
 V: S15, S16, S17, S18, S19, S20, S21

あるいは、XおよびVは以下に示す表25の通りである。

【0099】

【表25】

X: S4, S4, S4, S4, S4, S4, S4, S4, S4, S4, S4, S4, S4, S4,
 V: S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12, S13, S14,
 X: S4, S4, S4, S4, S4, S4, S4,
 V: S15, S16, S17, S18, S19, S20, S21

あるいは、XおよびVは以下に示す表26の通りである。

【0100】

【表26】

X: S5, S5, S5, S5, S5, S5, S5, S5, S5, S5, S5, S5, S5, S5,
 V: S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12, S13, S14,
 X: S5, S5, S5, S5, S5, S5, S5
 V: S15, S16, S17, S18, S19, S20, S21

あるいは、XおよびVは以下に示す表27の通りである。

【0101】

【表27】

X: S6, S6, S6, S6, S6, S6, S6, S6, S6, S6, S6, S6, S6, S6,
 V: S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12, S13, S14,
 X: S6, S6, S6, S6, S6, S6, S6
 V: S15, S16, S17, S18, S19, S20, S21

あるいは、XおよびVは以下に示す表28の通りである。

【0102】

【表28】

X: S7, S7, S7, S7, S7, S7, S7, S7, S7, S7, S7, S7, S7, S7,
 V: S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12, S13, S14,
 X: S7, S7, S7, S7, S7, S7, S7
 V: S15, S16, S17, S18, S19, S20, S21

あるいは、XおよびVは以下に示す表29の通りである。

【0103】

【表29】

X: S8, S8, S8, S8, S8, S8, S8, S8, S8, S8, S8, S8, S8, S8,
 V: S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12, S13, S14,
 X: S8, S8, S8, S8, S8, S8, S8
 V: S15, S16, S17, S18, S19, S20, S21

あるいは、XおよびVは以下に示す表30の通りである。

【0104】

【表30】

X: S9, S9, S9, S9, S9, S9, S9, S9, S9, S9, S9, S9, S9, S9,
 V: S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12, S13, S14,
 X: S9, S9, S9, S9, S9, S9, S9
 V: S15, S16, S17, S18, S19, S20, S21

あるいは、XおよびVは以下に示す表31の通りである。

【0105】

【表31】

X:	S10,	S10,	S10,	S10,	S10,	S10,	S10,	S10,	S10,	S10,	S10,	S10,
V:	S1,	S2,	S3,	S4,	S5,	S6,	S7,	S8,	S9,	S10,	S11,	S12,
X:	S10,	S10,	S10,	S10,	S10,	S10,	S10,	S10,	S10,	S10,		
V:	S13,	S14,	S15,	S16,	S17,	S18,	S19,	S20,	S21			

あるいは、XおよびVは以下に示す表32の通りである。

【0106】

【表32】

X:	S11,	S11,	S11,	S11,	S11,	S11,	S11,	S11,	S11,	S11,	S11,	S11,
V:	S1,	S2,	S3,	S4,	S5,	S6,	S7,	S8,	S9,	S10,	S11,	S12,
X:	S11,	S11,	S11,	S11,	S11,	S11,	S11,	S11,				
V:	S13,	S14,	S15,	S16,	S17,	S18,	S19,	S20,	S21			

あるいは、XおよびVは以下に示す表33の通りである。

【0107】

【表33】

X:	S12,	S12,	S12,	S12,	S12,	S12,	S12,	S12,	S12,	S12,	S12,	S12,
V:	S1,	S2,	S3,	S4,	S5,	S6,	S7,	S8,	S9,	S10,	S11,	S12,
X:	S12,	S12,	S12,	S12,	S12,	S12,	S12,	S12,				
V:	S13,	S14,	S15,	S16,	S17,	S18,	S19,	S20,	S21			

あるいは、XおよびVは以下に示す表34の通りである。

【0108】

【表34】

X:	S13,	S13,	S13,	S13,	S13,	S13,	S13,	S13,	S13,	S13,	S13,	S13,
V:	S1,	S2,	S3,	S4,	S5,	S6,	S7,	S8,	S9,	S10,	S11,	S12,
X:	S13,	S13,	S13,	S13,	S13,	S13,	S13,	S13,				
V:	S13,	S14,	S15,	S16,	S17,	S18,	S19,	S20,	S21			

あるいは、XおよびVは以下に示す表35の通りである。

【0109】

【表35】

X:	S14,	S14,	S14,	S14,	S14,	S14,	S14,	S14,	S14,	S14,	S14,	S14,
V:	S1,	S2,	S3,	S4,	S5,	S6,	S7,	S8,	S9,	S10,	S11,	S12,
X:	S14,	S14,	S14,	S14,	S14,	S14,	S14,	S14,				
V:	S13,	S14,	S15,	S16,	S17,	S18,	S19,	S20,	S21			

あるいは、XおよびVは以下に示す表36の通りである。

【0110】

【表36】

X:	S15, S15, S15, S15, S15, S15, S15, S15, S15, S15, S15, S15,
V:	S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12,
X:	S15, S15, S15, S15, S15, S15, S15, S15
V:	S13, S14, S15, S16, S17, S18, S19, S20, S21

あるいは、XおよびVは以下に示す表37の通りである。

【0111】

【表37】

X:	S16, S16, S16, S16, S16, S16, S16, S16, S16, S16, S16, S16,
V:	S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12,
X:	S16, S16, S16, S16, S16, S16, S16, S16
V:	S13, S14, S15, S16, S17, S18, S19, S20, S21

あるいは、XおよびVは以下に示す表38の通りである。

【0112】

【表38】

X:	S17, S17, S17, S17, S17, S17, S17, S17, S17, S17, S17, S17,
V:	S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12,
X:	S17, S17, S17, S17, S17, S17, S17, S17
V:	S13, S14, S15, S16, S17, S18, S19, S20, S21

あるいは、XおよびVは以下に示す表39の通りである。

【0113】

【表39】

X:	S18, S18, S18, S18, S18, S18, S18, S18, S18, S18, S18, S18,
V:	S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12,
X:	S18, S18, S18, S18, S18, S18, S18, S18
V:	S13, S14, S15, S16, S17, S18, S19, S20, S21

あるいは、XおよびVは以下に示す表40の通りである。

【0114】

【表40】

X:	S19, S19, S19, S19, S19, S19, S19, S19, S19, S19, S19, S19,
V:	S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12,
X:	S19, S19, S19, S19, S19, S19, S19, S19, S19
V:	S13, S14, S15, S16, S17, S18, S19, S20, S21

あるいは、XおよびVは以下に示す表41の通りである。

【0115】

【表41】

X: S20, S20, S20, S20, S20, S20, S20, S20, S20, S20, S20, S20,

V: S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12,

X: S20, S20, S20, S20, S20, S20, S20, S20, S21

V: S13, S14, S15, S16, S17, S18, S19, S20, S21

あるいは、XおよびVは以下に示す表42の通りである。

【0116】

【表42】

X: S21, S21, S21, S21, S21, S21, S21, S21, S21, S21, S21, S21,

V: S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12,

X: S21, S21, S21, S21, S21, S21, S21, S21, S21

V: S13, S14, S15, S16, S17, S18, S19, S20, S21.

具体的な置換パターンを有するX=VおよびY=Wが置換基に該当し、上記の表(Table 11en)において化合物VがYによって置換され、化合物のそれぞれ1つ1つが第1行目の置換基Xと、その下にある後続の行の置換基Yとに割り当てられている場合、本発明は、さらに、このような上記化合物4, 5, 5b, 5c, 8, 9, 12, 21(ただし、2つの残基Mは、VおよびWに等しい), 22, 23, 24, 24a, 24b, 25および26(Mについては、=C=Zに等しくない), 27(Mについては、=C=Zに等しくない), 29, 31を含んでいる。

【0117】

具体的な置換パターンを有するX=WおよびY=Vが置換基に該当し、および、化合物のそれぞれ1つ1つが、第1行目の置換基Xと、その下にある後続の行の置換基Yとに割り当てられている場合、本発明は、さらに、このような上記化合物4, 5, 5b, 5c, 8, 9, 12, 21(ただし、2つの残基Mは、VおよびWに等しい), 22, 23, 24, 24a, 24b, 25および26(Mについては、=C=Zに等しくない), 27(Mについては、=C=Zに等しくない), 29, 31を含んでいる。

【0118】

この場合、化合物21, 25, 26では、2つの残基が、同じであっても、互いに無関係なものでもよい: -S-, -O-, -NR-または=C=Z、ただし、Z=S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9, S10, S11, S12, S13, S14, S15, S16, S17, S18, S19, S20またはS21。

【0119】

残基R¹〜R³²は、同じでも、異なってもよく、水素、ハロゲン(特に、-F, -Cl), シアノ, ニトロ, ニトロソ(Nitroso), スルファミド(Sulfamid)(非置換、または、置換、特にC1〜C6モノまたはジアルキル置換したもの), カルボキシ, C1〜C7カルバロキシ(Carbalkoxy), C1〜C7スルホ, スルホハロゲン(特に、-Fまたは-Cl), ハロゲンカルボニル(特に、Fまたは-Cl), カルバモイル(非置換、または、置換、特にC1〜C6 Nモノ置換された、または、同じようにまたは相互に無関係にN-C1〜C6 2基置換されたもの), ホルミル、アミジンホルミル, C1〜C6アルキルスルファニル, C1〜C6アルキルスルフォニル, C1〜C25炭化水素, 好ましくはC1〜C14炭化水素またはC1〜C10またはC1〜6炭化水素からなる群より選択されていてもよい。この場合、上記基の炭素原子の1つ、複数または全てが、1つ以上の上記残基によって置換されていてもよい。このとき、炭化水素は、飽和、不飽和、または、芳香族炭化水素であってもよい。炭化水素基は、それぞれ、特に、過ハロゲン化、過塩素化(perchloriert)、または、過フッ素化(特に、トリフルオロメチル)されていてもよい。炭化水素基は、直鎖状(linear)または枝分かれ状(verzweigt)または環状(例えばシクロヘキシルまたはシクロフェニル)でもよい。1つまたは複数の炭素原

子は、それぞれ、ヘテロ原子、特に、N、O、S、 $-(O)S(O)-$ または $P(-R)$ によって置換されていてもよい。(ヘテロ)炭化水素残基は、相互結合していてもよい、あるいは、キノイドまたは、他の環(例えば、(ヘテロ)アリール環)と環状に結合(cyclisch verknuepft)していてもよい。

【0120】

特に、残基 $R^1 \sim R^3$ は、アセチルカルボニル、トリフルオロアセチル(Trifluoracetyl-)カルボニル、ベンゾイルカルボニル、ペンタフルオロベンゾイル(Pentafluorbenzoyl-)カルボニル、ナフトイル(Naphthoyl-)カルボニルまたはアルコキシカルボニル等の基のうちの1つでもよい。この場合、アルキル残基は、1~6個または10個以下、特に4個以下のC原子を有し、これらC原子が、枝分かれして、または、枝分かれせずに相互結合しているアルキル基であってもよい。また、残基 $R^1 \sim R^3$ は、特にトリアルキルホスホリルであってもよい。このトリアルキルホスホリルでは、アルキル残基は、同じく、枝分かれせずに、枝分かれして、または、環状に相互結合している5または6または8個以下の一連の炭素原子を含んでいてもよい。また、残基 $R^1 \sim R^3$ は、特にトリアリールホスホリルであってもよい。ここでアリール残基は、6~14個のC原子を有することが好ましく、特に10個以下のC原子を有する有することが好ましい。

【0121】

さらに、残基 $R^1 \sim R^3$ は、同じであっても、それぞれ異なってもよい。また、残基 $R^1 \sim R^3$ は、アリールまたはヘテロアリール(例えば、フェニル、ナフチル、アントラニル(Anthranil)、ピリジル、キノキサリル(Chinoxalyl)、ピラゾリル(Pyrazolyl)、オキサゾリル(Oxazolyl)、1,3,2-ジオキサボリニルまたは1,3,4-オキシジアゾリル(Oxdiazolyl)など)であってもよい。これらは、水素または1~8個以下の飽和炭化水素原子を有する低アルキル(niederes Alkyl)のどちらかによって置換されていてもよい。上記炭素原子は、枝分かれせずに、または、枝別れして、または、環状に相互に結合されていてもよい。また、上記アリールまたはヘテロアリールは、ハロゲンによって置換されていることが好ましい。この場合、とりわけ、フッ素、塩素、トリクロロメチル、1~6個の炭素原子を有する過フッ素化アルキル、特に、トリフルオロメチルが好ましい。また、上記アリールまたはヘテロアリールは、シアノ、ニトロ、ニトロソ、スルホ、カルボキシ、カルバルコキシ(Carbalcoxy)、ハロゲンカルボニル、カルバモイル、ホルミル、アミジンホルミル、アルキルスルファニルおよびアルキルスルフォニルによって置換されていることも好ましい。ただし、この場合、アルキル残基は、同じく、枝分かれせずに、または、枝分かれして、または、環状に相互結合している5または6または8個以下の一連の炭素原子を含んでいてもよい。また、上記アリールまたはヘテロアリールは、アルキル残基を有するトリアルキルホスホリルによって置換されていてもよい。なお、このアルキル残基は、同じく、枝分かれせずに、または、枝分かれして相互結合している5または6または8個以下の一連の炭素原子を含んでいてもよい。特に、アリール残基またはヘテロアリール残基は、過ハロゲン化、特に、過フッ素化されていてもよい。

【0122】

化合物3, 3b, 3cまたは化学式(Formeln)IV, VまたはVIにおける残基 R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 は、異なるnまたはmに対して、同じであっても、異なってもよい。

【0123】

残基 $R^1 \sim R^3$ は、本発明で使用する化合物のキノイド構造または芳香族構造と結合し、隣接して配置され、キノイド骨格構造または芳香族骨格構造の2, 3または4つの原子によって分離されていてもよい。このような残基 $R^1 \sim R^3$ は、炭素環式、特に、芳香族の環、または、ヘテロ環式、特に、ヘテロ炭素環式の環(heterocarbocyclischen Ringes)を形成しながら相互に結合していてもよい。このことは、特に、化合物1~33に該当するが、本発明で使用する他のキノン、または、キノン誘導体にも該当する。このことは、例えばそれぞれ対になって、化合物1, 3, 3b, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 23, 24, 25, 27, 28の残基 R^1 , R^2 および/または R^3 , R^4 、化合物

2の残基R¹; R²; R², R³; R⁴, R⁵および/またはR⁵, R⁶、化合物3の残基R¹, R²; R³, R⁴; R⁵ R⁶; R⁷, R⁸、化合物28, 29などの残基R⁵, R⁶; R⁷, R⁸のいずれか、または、全てに該当する。架橋原子グループ(ueberbrueckende Atomgruppe)は、特に1つの基を形成する。この基は、

-L¹-C(R¹)=C(R²)-L²-ただし、L=O, S, NRまたはCR^{1 4} R^{1 5}

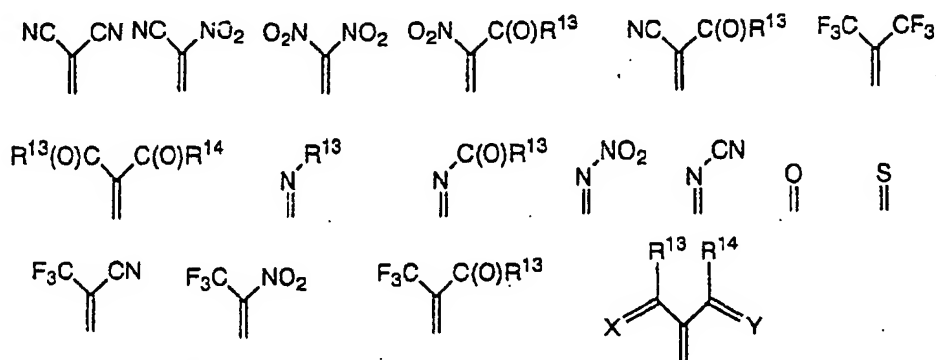
または、-C(X)C(Y)-C(R¹)=C(R²)-

または、-C(=X)C(R³)=C(R⁴)-C(=Y)-

または、-C(=X)-L-C(=Y)-ただし、L=O, S, NR, CR^{1 4} R^{1 5} から選択されている。ただし、XおよびYは、上記のように定義されており、以下の基から選択されていることが好ましい。

【0124】

【化8】



ただし、様々な基の残基R^{1 3}は、異なってもよい。記載の架橋原子グループは、特に、Xおよび/またはYが、=O、=Sまたは=C(CN)₂である場合に存在することが好ましい。また、Lは、-O-または-S-または-NR-でもよい。

【0125】

また、R¹~R^{3 2}の各2つの隣り合う残基は、カルボキシ基-(CO)-またはカルボイミド基-(CNR)-を介して、相互結合していてもよい。この場合、このRには、R¹~R^{3 0}のためのものと同じ置換パターンが該当する。また、隣接する2つの残基Rが、炭素原子またはヘテロ原子を介して相互結合し、新しい炭素環式またはヘテロ環式構造要素が各環式基本骨格に縮合(ankondensiert)していてもよい。例えば、化合物の型1では、残基R¹およびR²、並びに、R³およびR⁴が、縮合したベンゾ残基またはナフト残基(Naphthorest)、凝結したチオフェン残基、フラン残基、1,3,4-オキシアゾール(Oxadiazol-)残基、ピリジン残基、ピラジン残基、トリアジン残基、テトラジン残基、ピラン残基、チオピラン残基、ジチン(Dithiin-)残基、ホスホリン(Phosphorin-)残基、無水フタル酸、フタル酸イミド(Phthalsaeureimid)またはジチアゾール残基を形成する。この場合、これら残基はまた、排他的に、または部分的に、他の電子吸引性の基(Gruppierungen)(好ましくは、フッ素または塩素等のハロゲン、トリフルオロメチル、シアノ、ニトロ、ニトロソ、スルホ、カルボキシ、カルバルコキシ、ハロゲンカルボニル、カルバモイル、ホルミル、アミジンホルミルなど)によって置換されていてもよい。同じことが、化合物2の残基R¹およびR²またはR²およびR³、あるいは、残基R⁴およびR⁵またはR⁵およびR⁶、並びに、化合物3の残基R¹およびR², R³およびR⁴, R⁵およびR⁶またはR⁷およびR⁸、並びに、化合物4または5の残基R²およびR³またはR⁵およびR⁶、および、相互に十分に近接している他の化合物の対応する組(Paare)の残基Rに該当する。

【0126】

架橋された化合物8のトランスジケト形(Trans-Diketoform)は、例えば、構造28または構造29となる。化学式26では、カルボン酸無水物の酸素(Carbonsaeurenhydrid-

Sauerstoff) を、置換された窒素基=N-R1によって置換することもできる。その結果、カルボン酸イミド構造(Carbonsaeureimidstruktur)が形成される。

【0127】

キノイド構造を、置換および／または縮環している芳香族残基は、過ハロゲン化されていてもよい。特に、過フッ素化、過塩素化、または、過フッ素塩素化(perfluorochloriert)されていてもよい。場合によっては、いくつかの、例えば半分以下またはそれより多いハロゲン原子が、水素によって置換されていてもよい。同じことが、あるいは／さらに、キノイド構造の残基Rに該当することもある。ハロゲン原子の代わりに、芳香族環および／またはキノイド構造に、CN基が結合していてもよい。

【0128】

2つのキノイド構造Ch1, Ch2は、化合物Ch1-ZB-Ch2をそれぞれ形成しながら、残基ZBを介して、相互に結合していてもよい。この場合、キノイド残基Ch1, Ch2は、相互に結合した状態でメソメリー構造を(mesomer miteinander verknuepft)有していてもよい。あるいは、独立して、メソメリー構造を(mesomer voneinander unabhaengig)有していてもよい。キノイド残基Ch1, Ch2は、同じでもよく、あるいは、異なってもよく、化合物1~4および5~33の基から選択されていてもよい。この場合、場合によっては、例えばCh1-ZB1-Ch2-ZB2-Ch3などの構造を形成しながら、他のキノイド構造も相互結合していてもよい。この場合Ch1, Ch2, Ch3は同じでもよいし、異なってもよく、それぞれ化合物1~4および化合物5~33でもよいが、これに制限されていない。ZB1およびZB2は、同じでもよく、あるいは、異なってもよい。

【0129】

架橋-Z-は、1個、2~4個、6個以下または10個以下またはこれより多い架橋原子団(Brueckenatome)であってもよい。架橋原子団は、炭素原子からなってもよいし、あるいは、少なくとも一部がヘテロ原子であってもよい。

【0130】

2つのキノイド化合物(化学式5, 5bまたは5cなどの)が、残基Zを介して相互結合している場合、この架橋-Z-は、アルケニレン、ハロゲンアルケニレン、アセチレン、アルキレン、ハロゲンアルキレン、特に、過フッ素化アルキレンを含んでいてもよい。なお、上記炭素原子は、1~8個の飽和炭素原子を有することが好ましく、枝分かれして、または、枝分かれせずに相互結合していてもよい。あるいは、上記架橋は、アリーレン、ヘタリレン(Hetarylen)を含んでいてもよい。これらは、水素、または、1~6個または8個以下の飽和炭素原子を有する低級アルキル残基のどちらかによって置換されていてもよい。上記炭素原子は、枝分かれして、または、枝分かれせずに、または、環状に相互結合していてもよい。また、ハロゲンによる置換、この場合、とりわけ、フッ素、または、塩素、トリクロロメチル、1~6個の炭素原子を有する過フッ素化アルキル、特に、トリフルオロメチルが好ましいが、シアノ、ニトロ、ニトロソ、スルホ、カルボキシ、カルバルコキシ、ハロゲンカルボニル、カルバモイル、ホルミル、アミジンホルミル、アルキルスルファニルおよびアルキルスルフォニルによる置換も好ましい。ただし、この場合も同じく、アルキル残基は、枝分かれせずに、または、枝分かれして、または、環状に相互結合している8個以下の一連の炭素原子を含んでいてもよい。また、トリアルキルホスホリルは、アルキル残基によって置換されていてもよい。なお、このアルキル残基は、同じく枝分かれせずに、または、枝分かれして相互結合している8個以下の一連の炭素原子を含んでいてもよい。アルケニレン基およびアルキレン基は、1つ以上のC-C多重結合を含んでいてもよい。基Zの架橋原子団は、不飽和炭素原子またはヘテロ原子のみを含んでいてもよい。この場合、この基は、置換されていなくても、置換されていてもよい。基Zの架橋原子団は、飽和または芳香族の炭素原子またはヘテロ原子のみを含んでいてもよい。この場合、この基は、置換されていなくても、置換されていてもよい。従って、2つのキノイド構造は、メソメリー相互結合していてもよい。

【0131】

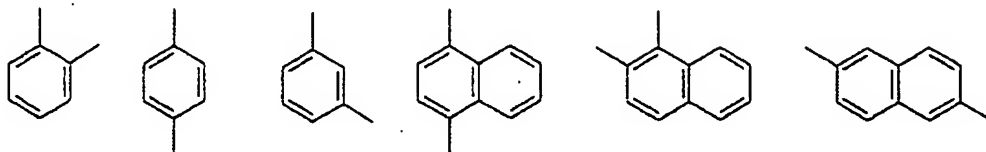
架橋-Z-は、1つ以上の基、特に以下の基を、-(Z)_n-の形状で含んでいてもよい。例えば、nは、1、2、3または4またはそれ以上であり、これらは、同じまたは相互に異なっているもよい。

【0132】

Zは、

【0133】

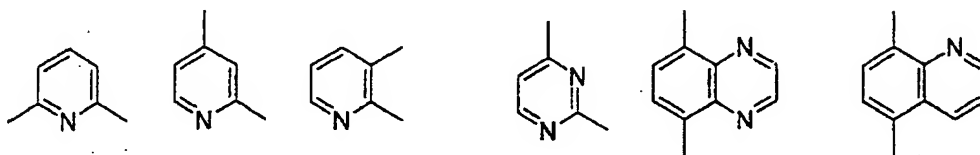
【化9】



からなる群より選択されていてもよく、および/または

【0134】

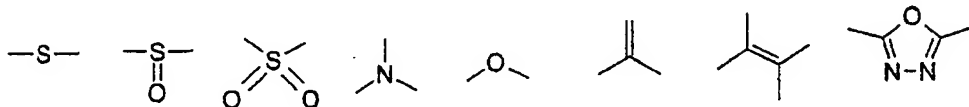
【化10】



からなる群より選択されていてもよく、および/または

【0135】

【化11】



からなる群(ただし、上記架橋は、例えば、-NR-, -(C=X)-, -CR¹=CR²-などの置換された架橋も含んでいる)から選択されていてもよく、および/またはカルボキシー(CO)-、カルボイミド(CNR)-、チオフェニレン、フラニレン、1,3,4-オキシジアゾリレン(Oxdiazolylen-), トリアジン, テトラジニレン(Tetrazinylen-), ピラニレン, チオピラニレン, ジチニレン, ホスホリニレン, フタル酸無水物, フタル酸イミドおよびジチアゾール残基からなる群より選択されていてもよい。

【0136】

芳香族環、上記のカルボ架橋、または、ヘテロ架橋は、それぞれ、置換されていても、置換されていなくてもよい。Xは、1または2置換された炭素原子、一置換された窒素原子、=Oまたは=Sでもよく、上記群またはその下位区分下部基(Untergruppen)から選択されていることが好ましい。

【0137】

残基R¹または残基R²は、化合物骨格構造1〜33の残基R¹または残基R²とは異なっているもよい。

【0138】

さらに、2つのキノイド構造は、何らかの方法で直接相互結合することがある。

【0139】

〔キノイド構造の製造方法〕

全ての以下に記載のキノン化合物の合成は、ここに、全範囲における(vollumfaenglich)関連付けにより本発明に含まれており、本発明により包括されている。

【0140】

大抵の場合、酸化される遊離体 (zu oxidierendem Edukt) において対応する置換基パターンが生成される。1, 4-キノンは、最適には、相当するハイドロキノン (W. T. Sumnerford, D.N. Dalton, J. Am. Chem. Soc. 1944, 66, 1330; J. Miller, C. Vasquez, 1991米特許公報第506836号; K. Koch, J. Vitz, J. Prakt. Chim. 2000, 342/8 825-7)、または、フッ化および/または塩化芳香族化合物 (A. Roedig at al. Chem. B. 1974, 107, 558-65; O. I. Osina, V.D. Steingarz, Zh. Org. Chim. 1974, 10, 329; V.D. Steingarz at al Zh. Org. Chim. 1970, 6/4, 833) を酸化することによって生じる。

【0141】

1, 3-インダンジオン化合物 (Indandionverbindungen) は、V. Khodorkovsky at al によって合成された (V. Khodorkovsky at al Tetrahedron Lett. 1999, 40, 4851-4)。

【0142】

N, N'-ジシアノン-1, 4-キノンジイミンは、N, N'-ビストリメチルシリルカルボジイミドを1, 4-キノノン化合物に作用させること (A. Aumüller, S. Huenig, Liebig's Ann. Chem., 1986, 142-64)、または、相当するN, N'-ジシアノン-1, 4-ジアミン化合物を酸化すること (G.D. Adreotti, S. Bradamante, P.C. Pizzarri, G.A. Pagani, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1985, 120, 309-14) によって獲得できる。この場合、N, N'-ジシアノン-1, 4-ジアミン化合物は、フェニレン-1, 4-ジアミンを、シアンハロゲン化物 (Cyanhalogeniden) によってシアン化すること、または、相当するチオ尿素誘導体を脱硫することによって獲得できる。

【0143】

一重のテトラシアノキノンジメタンは、1, 4-シクロヘキサジオンを介して、水滴分離器 (Wasserabscheider) を用いて酢酸アンモニウム緩衝体 (Ammoniumacetatpuffer) とベンゼン中で縮合させ、続いて、臭素を用いて酸化することにより獲得できる (D.S. Ackler, W.R. Hertler, J. Am. Chem. Soc. 1962, 84, 3370)。さらに、同じくHertler氏と共同研究者とは、これら化合物は、1, 4-キシレンおよびその類似物 (Analoge) を介し、側鎖ブロム化 (Seitenkettenbromierung)、シアン化物による置換、炭酸ジエチルエステルによる縮合、炭酸メチルエステル配列のシアン化物基への変化、および、続く酸化によって合成できることを証明できた。(J. Org. Chem. 1963, 28, 2719)。

【0144】

受容体置換されたテトラシアノキノンジメタンは、トープチルマロン酸ジニトリルのナトリウム塩 (Natriumsalz)、および、受容体置換された1, 4-ジハロゲン芳香族化合物から得ることができる (R. C. Wheland, E.L. Martin, J. Org. Chem. 1975, 40, 3101)。

【0145】

さらに、マロジニトリルアニオン (Malodinitril-Anion) とPd-触媒反応させ、続いて酸化した1, 4-ジハロゲン芳香族化合物から、テトラシアノキノンジメタンが得られる (S. Takahashi at.al., Tetrahedron Letters, 1985, 26, 1553)。

【0146】

キノイド1, 4-ポリフェニレン E. A. Shalom, J. Y. Becker, I. Agranat, Nouveau Journal de Chimie 1979, 3, 643-5。

【0147】

ヘテロ縮環キノンは、多段階合成方法 (mehrstufige Syntheseweg) により得られた (B. Skibo at al, J. Med. 1991, 34, 2954-61; H. Bock, P. Dickmann, H. F. Herrmann, Z. Naturforsch. 1991, 46b, 326-8, J. Druey, P. Schmidt, Helv. Chim. Acta 1950, 140, 1080-7)。

【0148】

架橋されたキノイド化合物は、M. Matsuoka, H. Oka, T. Kitao, Chemistry Letters, 1990, 2061-4; J. Dieckmann, W. R. Hertler, R. E. Benson, J.A.C.S. 1963, 28, 2719-24; K. Takahashi, S. Tarutani, J.C.S. Chem. Comm. 1994, 519-20; N.N. Woroschov,

W. A. Barchasch, Doklady Akad. SSSR 1966, 166/3, 598に記載されている。

【0149】

縮環されたTCNQ化合物は、M. Matsuoka, H. Oka, T. Kitao, Chemistry Letters 1990, 2061-4; B.S. Ong, B. Koeshkerian, J. Org. Chem. 1984, 495002-3に記載されている。

【0150】

ピラジノTCNQ化合物 (Pyrazino-TCNQ-Verbindungen) は、5, 8-ジイオドキノキサリンを、マロジニトリルの塩化ナトリウムとパラジウム触媒反応させることにより得られる (T. Miyashi et al, J. Org. Chem. 1992, 57, 6749-55)。

【0151】

ピラジノTCNQ化合物、および、他のヘテロ縮環誘導体は、様々な方法で製造される (Y. Yamashita et al Chemistry Letters, 1986, 715-8, F. Wudl et al, J. Org. Chem. 1977, 421666-7)。

縮環DCNQI化合物は、Huenig氏によると、相当するキノンから、合成される (J. Tsunetsugu et al, Chemistry Letters, 2002, 1004-5)。

【0152】

ヘテロ縮環DCNQI化合物は、Huenig氏によると、相当するキノンから合成される (T. Suzuki et al, J. Org. Chem. 2001, 66, 216-24; N. Martin et al, J. Org. Chem. 1996, 61, 3041-54; K. Kobayashi et al, Chemistry Letters, 1991, 1033-6; K. Kobayashi, K. Takahashi, J. Org. Chem. 2000, 65, 2577-9)。

【0153】

ヘテロ環式キノイド誘導体は、N.F. Haley, J. C. S. Chem. Comm. 1979, 1031, F. Weydand, K. Henkel Chem. B. 1943, 76, 818; H. J. Knackmuss Angew. Chem. 1973, 85, 16; K. Fickentscher, Chem. B. 1969, 102, 2378-83, D. E. Burton et al J. Chem. Soc. (C) 1968, 1268-73に基づいて製造される。

【0154】

異なる残基X, Yを有するキノイド構造は、様々な研究グループ (Arbeitskreisen) により合成された (T. Itoh, N. Tanaka, S. Iwatsuki, Macromolecules 1995, 28, 421-4; J. A. Hyatt, J. Org. Chem. 1983, 48 129-31; M.R. Bryce et al, J. Org. Chem. 1992, 57, 1690-6; A. Schoenberg, E. Singer, Chem. Ber. 1970, 103, 3871-4; S. Iwatsuki, T. Itoh, H. Itoh Chemistry Letters, 1988, 1187-90; T. Itoh, K. Fujikawa, M. Kubo, J. Org. Chem. 1996, 61, 8329-31; S. Iwatsuki, T. Itoh, T. Sato, T. Higuchi, Macromolecules, 1987, 20, 2651-4; T. Itoh et al Macromolecule 2000, 33, 269-77; B. S. Ong, B. Koeshkerian, J. Org. Chem. 1984, 495002-3; H. Junek, H. Hamboeck, B. Hornischer, Mh. Chem. 1967, 98, 315-23; P.W. Pastors et al Doklady Akad. SS SR 1972, 204, 874-5; A. R. Katritzky et al Heterocyclic Chem. 1989, 26, 1541-5; N. N. Vorozhtsov, V. A. Barkash, S. A. Anichkina, Doklady Akad. SSSR 1966, 166, 598)。

【0155】

テトラアセチルキノンメタン化合物またはその還元型 (reduzierte Formen) は、1, 4-ベンゾキノンおよびアセチルアセトンから得られる (J. Jenik, Chemicky prumysl 1985 35/60 1547, R. J. Wikholm, J. Org. Chem. 1985, 50, 382-4; E. Bernatek, S. Ramsdahl Acta Chem. Scand. 1953, 7, 1351-6)。

【0156】

ジトリフルオロアセトアミドは、トリフルオロ酢酸を用いて芳香族1, 4-ジアミンから製造される (R. Adams, J. M. Stewart J. A. C. S. 1952, 20, 3660-4)。Pb(IV)-アセテートを用いる酸化によってジアミンが得られる。

【0157】

他のジアミンまたはアミド構造は、B.C. McKusick et al J. A. C. S. 1958, 80, 2806-15によって形成された。

【0158】

〔実施例1〕

<N, N'-ジシアン-2, 5-ジクロロ-1, 4-ベンゾキノンジイミン>

3単位のN, N'-ジシアン-2, 5-ジクロロベンゼン-1, 4ジアミンを、攪拌しながら20℃で、200単位の水酢酸に懸濁させる。13単位の鉛-(IV)-テトラアセテートを加える。原材料全体が酸化するまで攪拌する。黄/茶色い沈殿物を濾過し、ベンゼンから再結晶させる(umkristallisieren)。

収量: 64% Fp.: 225℃

〔実施例2〕

<N, N'-ジシアン-2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-1, 4-ベンゾキノンジイミン>

1. 5単位の2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-1, 4-ベンゾキノンを、70単位の塩化メチレン中、7.6単位のチタン四塩化物に添加する。生成した黄色い錯体を、15単位のメチレン塩化物中の7.5単位のビス-(トリメチルシリル)-カルボジイミドと、室温で攪拌しながら反応させ、4時間後氷に注ぐ。水層を、塩化メチレンで2回抽出する。有機層を合わせて(vereinigten organischen Phasen)、マグネシウム塩化物によって乾燥し、濾過し、真空中で濃縮し、石油エーテルから沈殿させ、改めて濾過する。得られた固体(Feststoff)は、トルエン/メチルシクロヘキサンの混合物から再結晶される。

収量: 48%, Fp.: 205℃

〔1, 3, 2-ジオキサボリン〕

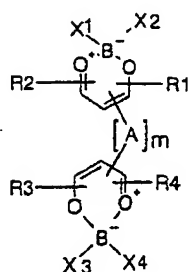
本発明では、さらに、1, 3, 2-ジオキサボリン化合物を、半導体有機物質のドーピングに使用できる。

【0159】

本発明で使用される1, 3, 2-ジオキサボリン化合物は、一般式L

【0160】

【化12】



30

Formel L

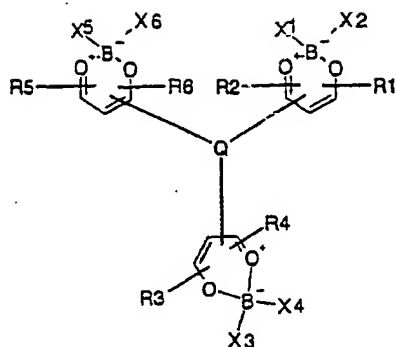
で表される。ただし、Aは、2価残基である。この2価残基は、1つ以上の炭素原子を備えていてもよい。上記炭素原子は、一部または全てが、ヘテロ原子によって置換されていてもよい。ただし、m=0または0より大きい整数(例えば、1、2、3、4、5、6またはそれ以上、例えば、10以下または20以下)である。また、Xは、1座配位子であるか、あるいは、2つの配位子Xが共に1つの2座配位子を形成していることもある。架橋A_mは、この場合、6個以下、10個以下、または、20個以下の架橋原子を備えていてもよい。なお、架橋原子は、2つの1, 3, 2-ジオキサボリン環を相互結合するものである。架橋原子は、特に、炭素原子、および/または、ヘテロ原子でもよい。

【0161】

本発明で使用される1, 3, 2-ジオキサボリン化合物は、一般式L I

【0162】

【化13】



33

Formel LI

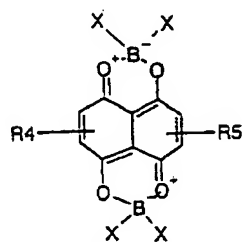
で表される。ただし、Qは、3価残基であり、Xは、1座配位子であるか、あるいは、2つの配位子Xが共に1つの2座配位子を形成していることもある。

【0163】

さらに、本発明で使用される1, 3, 2-ジオキサボリン化合物は、一般式LII

【0164】

【化14】



45

Formel LII

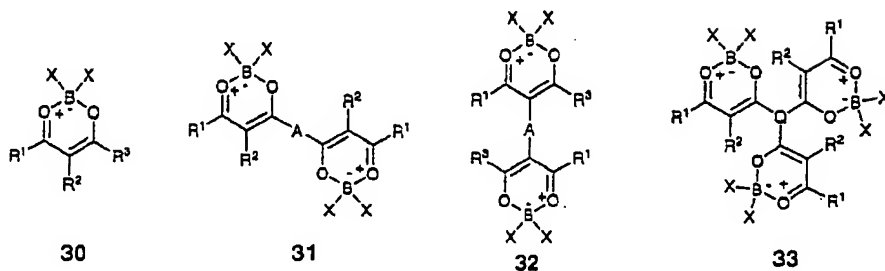
で表される。この化学式は、化学式Lの副産物(Unterfall)(ただしm=0)である。しかし、2つの1, 3, 2-ジオキサボリンは、メソメリー相互結合している。

【0165】

特に、ここで、ドーパントとして提案される1, 3, 2-ジオキサボリンは、一般式30~33を有していてもよい。

【0166】

【化15】



30

31

32

33

ただし、化学式では、それぞれ、様々なXおよび/またはR1~R3が、相互に同じものであっても、あるいは、異なるものでもよい。

【0167】

記載の符号は、以下のことを意味している：

残基Xは、好ましくは陰性の(elektronegativen)固着原子(Haftatom)(例えば、フッ素、アルコキシ、アシロキシ、アリロキシ(Aryloxy)またはアロイロキシ(Aroyloxy))を有する1座配位子、または固着原子が好ましくは酸素であり、この固着原子は、架橋を介して、異なる原子配列、および、様々な数の架橋原子と相互結合しており、架橋に

よって、好ましくは5または6員環が生成されており、架橋の少なくとも1つの原子または全ての原子が、炭素原子であることが好ましい2数配位子である。

【0168】

それぞれ相互に無関係なものであってもよい残基 $R^1 \sim R^6$ は、水素、炭化水素基、特に、アルキル基またはシクロアルキル基、ヘテロアリール基も含めた置換または非置換アリール基 Ar のいずれかである。上記炭化水素基は、場合によっては1つ以上のヘテロ原子を備えていてもよい。上記アルキル基またはシクロアルキル基は、有利には一部または全てがフッ素または炭素によって置換、特に、過ハロゲン化、特に好ましくは過フッ素化されていてもよい。また、1～6または8または10の炭素原子（有利には最大10個の炭素原子）を含むことが好ましい。これら炭素原子は、枝分かれして、または、枝分かれせずに相互結合している。上記アリール基 Ar は、同じく、有利にはハロゲン、特にフッ素または塩素によって置換されていてもよく、特に、過ハロゲン化、特に、過フッ素化されていてもよいが、共通して、1, 3, 2-ドクサボリン骨格に隣接した配置（Stellung）の場合、これらを結合する炭素原子と共に、芳香族、ヘテロ芳香族、または、非芳香族の分子微細部（Molekülfragment）（例えば、ベンゾ微細部、ナフト微細部、アントラセノ微細部、チエノ微細部、フラノ微細部、ベンゾチオフェノ微細部、ベンゾフラノ微細部、インドロ微細部、カルバゾロ微細部、キノリノ微細部、テトラヒドロナフト微細部またはテトラヒドロキノリノ微細部）を形成できる。この場合、これら微細部は、依然として、非常に様々な方法（例えば、フッ素または塩素などのハロゲン、および、アルキオキシ、アリルオキシ、ジアルキルアミノまたはジアリルアミノ配列などの他のヘテロ原子含有配列）によって置換されていてもよい。

【0169】

配列Aは、1, 3, 2-ジオクサボリン-残基の間の結合、または、好ましくは10個以下の原子を有する架橋である。この場合、架橋は、炭素原子またはヘテロ原子（例えばO, N, SまたはP）を含んでいてもよく、炭素原子は、一部または全てが、ヘテロ原子によって置換されていてもよい。場合によっては、架橋は、複数の架橋原子または不飽和架橋原子のみを備えていてもよい。架橋は、Qと同じく、例えば、架橋の全ての架橋原子が不飽和であることによって、仲介された分子微細部の1, 3, 2-ジオクサボリン-残基の間の変化を示していることが好ましい。

【0170】

配列Qは、例えば、窒素原子または磷原子、トリアルキレン基またはトリアリレン基、および、トリヘテロアリレンアミノ基または磷基のいずれかである3価残基を意味している。Qの前の架橋は、1, 3, 2-ジオクサボリン残基の間の共役部（Konjugation）を仲介する分子微細部であることが好ましい。

【0171】

化学式L, LIまたはLIIの化合物、特に化学式の型30～33の化合物中の残基Xが、2数配位子である場合、これは、有機ジカルボン酸（特にオキサル酸またはマロン酸、ベルンシュタイン酸（Bernsteinsaeure）およびグルタル酸など）の残基であることが好ましい。この場合、これらジカルボン酸は、最初に述べた（erstgenannten）そのアルキレン配列の化合物以外、依然として、アルキル配列またはアリール配列によって、芳香族ジカルボン酸（フタル酸およびその好ましくはハロゲンによって置換された環状の誘導体など）、有機ヒドロキシ酸（サリシル酸およびその環状置換された誘導体など）、1-ヒドロキシーナフタリン-2-炭素酸、2-ヒドロキシーナフタリン-1-炭素酸、マンデル酸（Mandelsaeure）、ワイン酸（Weinsaeure）、ベンジル酸およびそのフェニル残基において置換された誘導体の残基、カテコール（Brenzkatechin）およびその環において置換またはベンゾ残基によって縮合された誘導体、および、3, 4-ジオキシチオフェンから派生する1, 2-ジオキサレン（Dioxyaren）残基またはジオキシヘタレン（Dioxyhetaren）残基、環式オキソジカルボン酸（方形酸（Quadratsaeure）、クロコン酸（Krokonaeure）など）の残基に置換されていてもよい。

【0172】

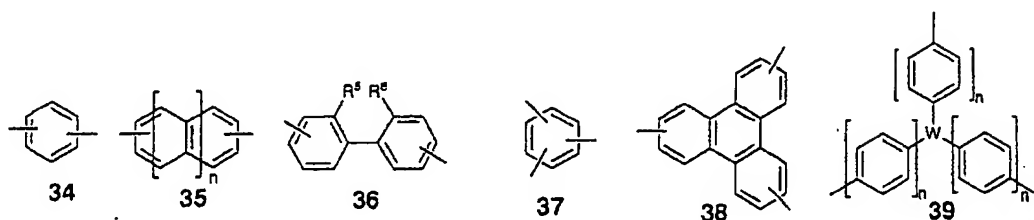
配列AおよびQの目的は、配列AおよびQを結合する個々の1, 3, 2-ジオキサポリン-残基の間に共役部を生成することである。この配列AおよびQは、多種多様な構造でもよく、2価または3価原子配列(酸素、硫黄または窒素または複数の相互共役結合した2価または3価のアリール配列、ヘテロアリール配列、ポリエニル配列(Polyenyl-Gruppierung(en))またはポリメチニル配列(Polymethinyl-Gruppierung(en))など)であることが好ましい。この場合、各配列は、さらに他の置換基を備えていてもよい。さらに他の置換基としては、特に、1~10個の炭素原子を含むアルキル基を挙げることができる。これら炭素原子は、フッ素または塩素によってさらに置換されていてもよく、特に、過ハロゲン化または過フッ素化されていてもよい。また、上記配列は置換されていないアリール配列またはヘテロアリール配列、または、フッ素または塩素および電子誘引置換基によって補正されていることが好ましいアリール配列またはヘテロアリール配列でもよい。ただし、フッ素または塩素および電子誘引置換基によって補正されていることが好ましいアリール配列またはヘテロアリール配列では、ヘテロ原子が、酸素、硫黄または窒素であることが好ましく、1つ1つでも相互に組み合わせとしても生じる可能性があるが、シクロアルキレン配列またはそのヘテロ環式類似物(heterocyclischen Analoga)のように適切な架橋配列となるように形成されていてもよい。

【0173】

AまたはQが、アリール配列を表している場合、Aの場合のアリール配列は、配列34~36のうちの1つ以上であり、Qの場合は、配列37~39のうちの1つ、または、場合によっては複数であることが好ましい。この場合、上記配列は、一般的な置換基によって置換されていてもよく、一般的な置換基は、陰性の固着原子を備えていることが好ましい。また、型36の微細部では、残基R⁵、R⁶が、同じであっても、あるいは、異なってもよく、水素、アルキルまたはフッ素および塩素、しかし、好ましくは、共通して、1~10個のC原子を有するnアルキル基、イソアルキル基またはシクロアルキル基によって置換された1つの炭素原子でもよい。この場合、化合物35または化合物39では、nが、1~4のうちの1つの偶数であることが好ましい。Wは、3価基(trivalente Gruppe)または3価原子(特にNまたはPまたは基42など)でもよいが、これに制限されない。

【0174】

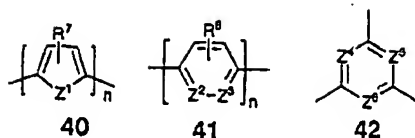
【化16】



AまたはQが、ヘタリール基(Hetarylgruppe)を表している場合、Aの場合のヘタリール基は、一般的な化学式40または41の配列であることが好ましい。この場合、場合によっては、基Aでは、化学式40、41に基づく導入(Einleiten)も共に生じる可能性がある。また、Qの場合は、一般的な化学式42の配列であることが好ましい。これら配列では、残基R⁷およびR⁸は、アルキル、アリルまたはヘテロアリル、および、ハロゲンまたはアルコキシ、アリロキシ、ジアルキルアミノまたはジアリルアミノなどの任意の置換基である。配列Z¹~Z⁶は、好ましくは酸素、窒素、非置換窒素または置換窒素、または、燐などの2価ヘテロ原子である。nは、好ましくは1~4のうちの1つの偶数、または、6、特に1、2または3でもよい。

【0175】

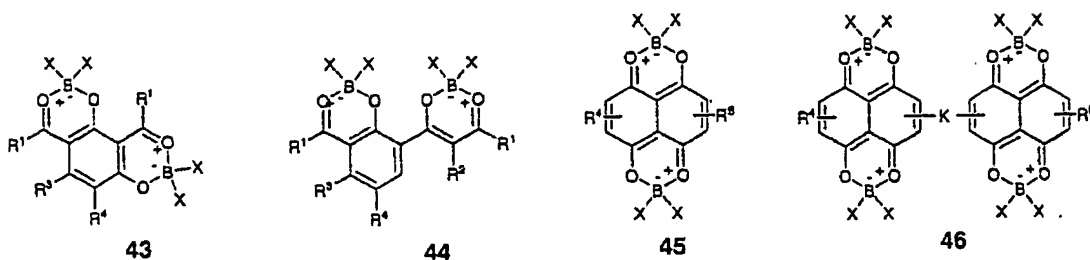
【化17】



本発明の型30～33の化合物には、オキシビフェニレン単位またはチオフェニレン単位およびアミノトリフェニレン単位などの場合のように、相互結合としても上記の架橋配列を見出せるものも含まれる。しかしこの場合、各1, 3, 2-ジオキサボリン組織(Dioxaborinsystem)との結合は、ヘテロ原子に対する各任意の配置によって、しかし、好ましくは、1, 4-結合によって可能である。本発明の化合物には、上記の架橋配列AおよびQに加えて、さらに、1, 3, 2-ジオキサボリン組織に固着している残基の1つも各架橋配列に取り入れるものも含まれる。その結果、一般的な化学式43～46の化合物が生じる。これらの化合物では、配列Xおよび $R^1 \sim R^3$ が、上記のような価(Bedeutung)、 R^4 は、残基 $R^1 \sim R^3$ の1つに対応する価を有している。

【0176】

【化18】



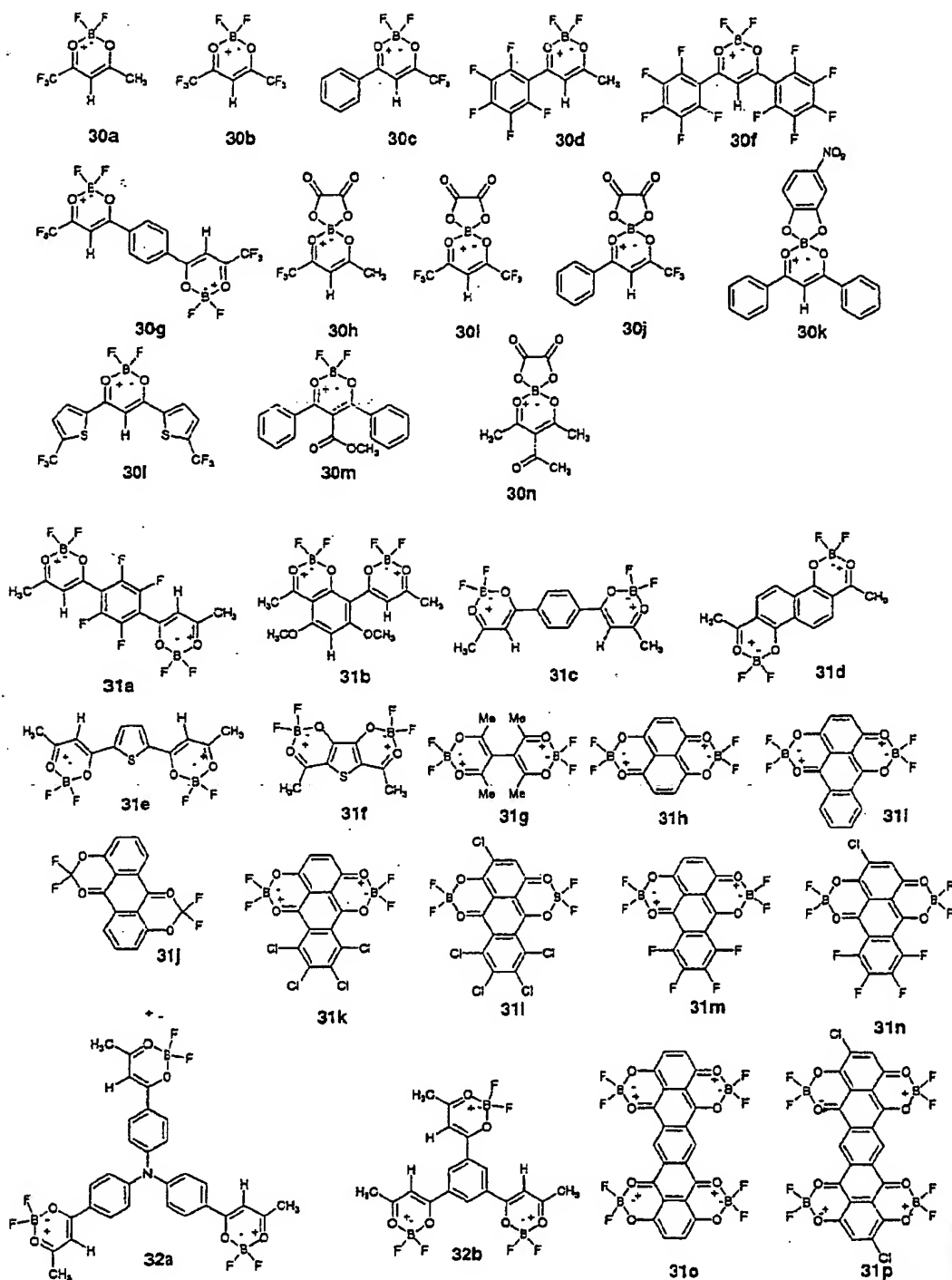
符号Kは、2つの側面を持つ1, 3, 2-ジオキサボリン含有分子構造を結合、好ましくは共役相互結合(konjugativ miteinander verknuepft)する配列を表している。このことは、例えば、2つの側面を有する配列の直接融合、または、アリアル微細部またはヘタリアル微細部を組み込むこと(Einbau)により可能である。

【0177】

以下の化合物は、本発明で利用できる1, 3, 2-ジオキサボリンの例を示す：

【0178】

【化19】



化合物31f～31iは、化学式型Lの化合物（ただし $m=0$ ）を示している。化合物30g, 31a～31e, 31jは、化学式型Lの化合物（ただし $m=1$ ）を示している。ただし、化合物31bの場合、Aは $-C(=CR_1R_2)-$ に等しく、 m は1に等しい。また、化合物31d, 31jの場合、Aは $-CR_1=CR_2-$ に等しく、 m は1に等しい。

【0179】

化合物32a, 32bは、一般式LIの化合物を示している。

【0180】

化合物31k～31n, 31o, 31pは、一般式LIIの化合物を示している。

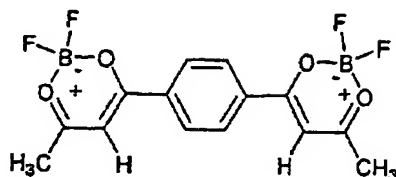
【0181】

〔1, 3, 2-ジオキサボリンの製造方法〕

<1, 4-ビス-(2, 2-ジフルオロ-4-メチル-1, 3, 2-ジオキサボリニル)-ベンゾール>

【0182】

【化20】

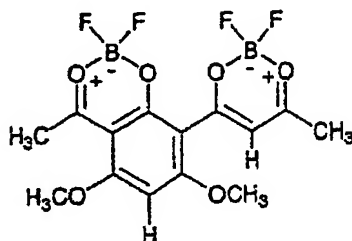


無水酢酸(50 mL)中の1, 4-ジアセチルベンゾール(0.01モル)の溶液に、室温で、攪拌しながら、フッ化ホウ素エーテル化合物(10 mL)を滴下する。1日置いて、沈殿した固体を濾過し、エーテルによって洗浄する。融点293~298℃。

【0183】

<5, 7-ビスメトキシ-2, 2-ジフルオロ-4-メチル-8-(2, 2-ジフルオロ-4-メチル-1, 3, 2-ジオキサボリニル)-ベンゾ[d]1, 3, 2-ジオキサボリン>

【化21】



【0184】

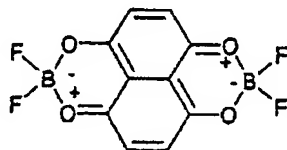
無水酢酸(0.9モル)中の1, 3, 5-トリメトキシベンゾール(0.1モル)の溶液に、室温で、攪拌しながら、フッ化ホウ素/酢酸(0.3モル)を滴下する。1日置いて、沈殿した固体を濾過し、エーテルによって洗浄し、トルエン/ニトロメタンから再結晶させる。融点217~219℃。

【0185】

<2, 2, 7, 7-テトラフルオロ(Tetrafluor)-2, 7-ジヒドロ-1, 3, 6, 8-ドクサー-2, 7-ジボラーピレン(pyren)>

【0186】

【化22】



1 gの5, 8-ジヒドロキシ-1, 4-ナフトキノンと、1.5 mLのBF₃-エーテル化合物とを、乾燥したトルエン中で2時間、湯浴(Wasserbad)を用いて、攪拌しながら加熱する。室温にまで冷却した後、赤茶色の結晶沈殿物(kristalliner Niederschlag)が析出する。この沈殿物は、乾燥した氷酢酸から再結晶させることができる。融点163~165℃。

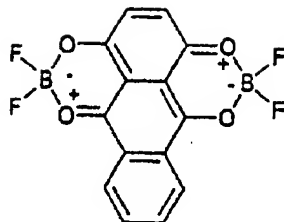
【0187】

<2, 2, 7, 7-テトラフルオロ-2, 7-ジヒドロ-1, 3, 6, 8-ドクサー-2

, 7-ジボラーベンゾ[e]ピレン>

【0188】

【化23】



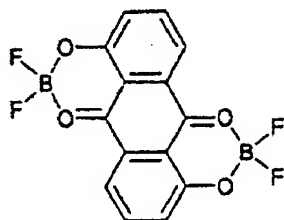
10 gのキニザリン (Chinizarin) と、10 mlの BF_3 -エーテル化合物とを、乾燥したトルエン中で2時間、湯浴を用いて、攪拌しながら加熱する。室温にまで冷却した後、赤茶色の結晶沈殿物が析出する。この沈殿物は、乾燥した氷酢酸から再結晶させることができる。融点 $249 \sim 251^\circ\text{C}$ 。

【0189】

<2, 2, 8, 8-テトラフルオロ-2, 8-ジヒドロ-1, 3, 7, 9-テトラオクサー-2, 8-ジボラーペリレン>

【0190】

【化24】



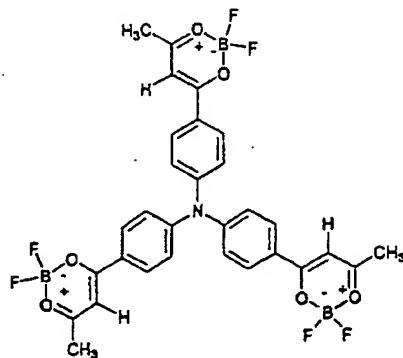
10 gの1, 5-ジヒドロキシ-9, 10-アントラキノンと、10 mlの BF_3 -エーテル化合物とを、乾燥したトルエン中で2時間、湯浴を用いて、攪拌しながら加熱する。室温にまで冷却した後、赤色の結晶沈殿物が析出する。この沈殿物は、乾燥した氷酢酸から再結晶させることができる。融点 $>350^\circ\text{C}$ 。

【0191】

<トリ- [4-(2, 2-ジフルオロ-4-メチル-1, 3, 2-ジオキサボリニル)-フェニル]-アミン>

【0192】

【化25】



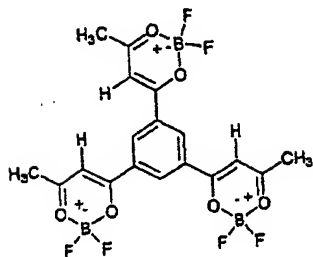
無水酢酸 (0.9モル) 中のトリフェニルアミン (0.1モル) の溶液に、室温で、攪拌しながら、フッ化ホウ素/酢酸 (0.3モル) を滴下する。1日置いて、沈殿した固体をろ過し、エーテルによって洗浄し、氷酢酸/ニトロメタンから再結晶させる (umkristallisiert)。融点 $305 \sim 307^\circ\text{C}$ 。

【0193】

<1, 3, 5-トリ- (2, 2-ジフルオロ-4-メチル-1, 3, 2-ジオキサボリニル)-ベンゼール>

【0194】

【化26】



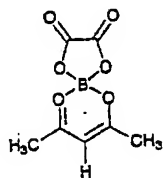
無水酢酸 (0.6モル) とフッ化ホウ素/氷酢酸 (0.2モル) とを含む混合物に、攪拌しながら45℃で、1, 3, 5-トリアセチルベンゼール (0.05モル) をゆっくりと滴下する。その結果生じる混合物を、さらに8時間攪拌し、次に、冷却する。ジエチルエーテル (100mL) を加えた後、沈殿物をろ過し、氷酢酸によって洗浄し、ニトロメタンから再結晶させる、融点>360℃。

【0195】

<7, 9-ジメチル-1, 4, 6, 10-テトラオクサ-5-ボラースピロ [4.5] デカ-7, 9-ジエン-2, 3-ジオン>

【0196】

【化27】



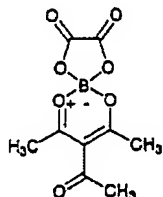
アセチルアセトン (0.1モル)、オキザルル酸 (0.1モル) およびホウ酸 (0.1モル) を、トルエン (200mL) 中で、溶液が透明になり、水が分離しなくなるまで加熱する。冷却後、沈殿した生成物をろ過し、シクロヘキサンによって洗浄する。融点187~189℃。

【0197】

<8-アセチル-7, 9-ジメチル-1, 4, 6, 10-テトラオクサ-5-ボラースピロ [4.5] デカ-7, 9-ジエン-2, 3-ジオン>

【0198】

【化28】



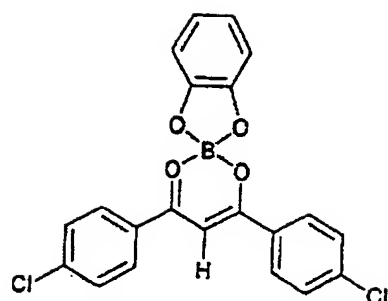
トリアセチルメタン (0.1モル) とフッ化ホウ素-エーテル化合物 (0.15モル) とを、エーテル (200mL) 中で20時間、室温で攪拌する。続いて、沈殿物をろ過し、シクロヘキサンによって洗浄する。融点>250℃。

【0199】

<2, 3-ベンゾ-7, 9-ビス-(4-クロロフェニル)-1, 4, 6, 10-テトラオクサ-5-ボラースピロ [4.5] デカ-7, 9-ジエン>

【0200】

【化29】



カテコール（0.1モル）、ビス（4-クロロベンゾイル）-メタン（0.1モル）およびホウ酸（0.1モル）を、トルエン（250mL）中で、溶液が透明になり、水が分離しなくなるまで加熱する。冷却後、沈殿物をろ過し、シクロヘキサンによって洗浄する。融点312～315℃。

【0201】

〔マトリックス物質〕

本発明では、通常はOLEDまたは有機太陽電池に使用されるホール輸送物質HTなどの有機半導体物質に適切なドーパントに付いて説明する。半導体物質は、本質的にホール誘導性であることが好ましい。本発明のキノン型およびジオキサボリン型のドーパントのために、以下のことが該当することがある。

【0202】

マトリックス物質は、一部（10または25重量%を上回る部分）が、または、大部分（50重量%または75重量%を上回る部分）が、メタルフタロシアニン錯体含んでいても、あるいは、完全にメタルフタロシアニン錯体から構成されてもよい。この場合、オリゴマーは、好ましくは2～500またはこれより多い、好ましくは2～100または2～50または2～10のモノマー単位を含んでいる。場合によっては、オリゴマーは、>4、>6または>10またはそれ以上のモノマー単位を含んでいてもよい。特に、上記の範囲の場合も、つまり、例えば4または6～10個のモノマー単位、6または10～100個のモノマー単位または10～500個のモノマー単位が含まれていてもよい。モノマーおよびオリゴマーは、置換されていても、置換されていなくてもよい。この場合、ブロックポリマーまたは混合ポリマーも、上記のオリゴマー、トリアリルアミン単位との化合物、または、スピロ-ビフルオレン（Bifluoren）化合物から取り出すことができる。上記のマトリックス物質は、相互に結合して存在していることもあり、場合によっては、他のマトリックス物質と結合していることもある。マトリックス物質は、アルキル残基またはアルコキシ残基などの、電子を移動させる（elektronenschiebende）置換基を含んでいてもよい。アルキル残基またはアルコキシ残基は、低いイオン化エネルギーを有しているか、あるいは、マトリックス物質のイオン化エネルギーを低減する。

【0203】

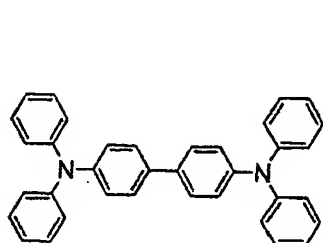
マトリックス物質として使用される金属フタロシアニン錯体またはポルフィリン錯体は、主要基金属原子（Hauptgruppenmetallatom）または従属基金属原子（Nebengruppenmetallatom）を含んでいてもよい。金属原子Meは、例えば、オクソ錯体（ $Me=O$ ）、ジオクソ錯体（ $O=Me=O$ ）、イミン錯体、ジイミン錯体、ヒドロクソ錯体、ジヒドロクソ錯体、アミノ錯体またはジアミノ錯体（ただし、これらに制限しない）の形態で、それぞれ4、5または6重に配位されていてもよい。フタロシアニン錯体またはポルフィリン錯体は、一部が水素と化合していてもよい。しかし、この場合、メソメリー環組織を破壊しないことが好ましい。フタロシアニン錯体は、中央原子（Zentralatom）として（例えば、マグネシウム、亜鉛、鉄、ニッケル、コバルト、マグネシウム、銅、または、バナジル（ $=VO$ ））を含んでいてもよい。ポルフィリン錯体の場合、同じまたは他の金属原子またはオクソ金属原子が存在していることがある。

【0204】

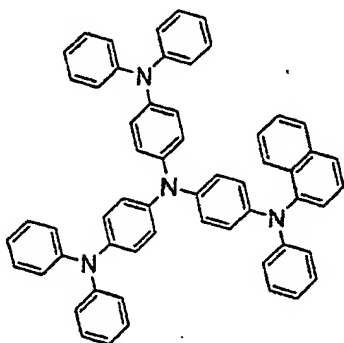
特に、このようなドーパ可能なホール輸送物質HTは、N, N' - 過アリール化されたベンジジン、または、型TPD（アリール基の1つ、複数、または、全てのが、芳香族ヘテロ原子を含んでいてもよい）などの他のジアミンなどのアリール化ベンジジン、N, N', N' - 過アリール化されたスターバースト化合物や、化合物TDATA（この場合、アリール基の1つ、複数または全ては、芳香族ヘテロ原子を含んでいてもよい）などの適切なアリール化されたスターバースト化合物でもよい。アリール残基は、特に、上記の化合物のそれぞれのために、フェニル、ナフチル、ピリジン、キノリン、イソキノリン、ペリダジン、ピリミジン、ピラジン、ピラゾール、イミダゾール、オキサゾール、フラン、ピロル、インドールなどを含んでいてもよい。各化合物のフェニル基は、チオフェン基によって一部または全体が置き換えられていてもよい。

【0205】

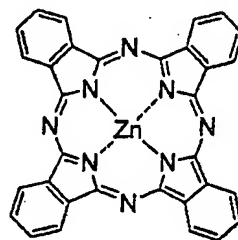
【化30】



TPD



TDATA



ZnPc

使用するマトリックス物質は、全体が、1つの金属フタロシアニン錯体、トリアリルアミン単位を有するポルフィリン錯体、または、スピロビフルオレンー化合物から構成されていることが好ましい。

【0206】

他の適切な有機マトリックス物質、特に、半導体特性とホール伝導度とを有する物質も使用できる

〔ドーピング〕

ドーピングを、特に、以下のように行える。ドーパントに対するマトリックス分子、または、場合によってはオリゴマーマトリックス物質のモル比率は、マトリックスモノマー対ドーパント1:100000、好ましくは1:1~1:10000、特に好ましくは1:5~1:1000、例えば、1:10~1:100、例えば、約1:50~1:100または1:25~1:50でもある。

【0207】

〔ドーパントの気化〕

各マトリックス物質（ここでは、好ましくはホール伝導度マトリックス物質HTとして示す）を、以下の方法の1つ、または、組み合わせて使用することにより、本発明で使用されるドーパントによってドーピングできる。

- HT用の源(Quelle)とドーパント用の源とを用いて真空中で混合気化する
- HTとドーパントとを連続的に蓄積(Deponieren)し、続いて、ドーパントを熱処理によって入力拡散させる
- ドーパントの溶液によってHT層をドーピングし、続いて、溶媒を熱処理により気化する
- ドーパントの表面に形成された層を通してHT層の表面をドーピングする

ドーパントを前駆体化合物から気化することによりドーピングを行う。この前駆体化合物は、過熱および/または照射の際に、ドーパントを放出(freisetzen)する。照射は、

電磁線、特に、可視光、UV光または、IR光（例えば、それぞれ、レーザー光、または、他の照射方法）によって行える。照射時に、基本的に気化に必要な熱が提供される。気化する化合物または前駆体または化合物錯体（充電-転送-錯体など）の特定の帯域に、目的を絞って照射してもよい。これは、例えば、励起状態に変化させることによって、錯体の分裂による化合物の気化を簡単にするためである。以下に記載の気化条件は、照射しない気化条件を対象としており、比較のために、同じ気化条件を使用できる。

【0208】

前駆体化合物として、例えば、以下のものを使用できる：

- a) 混合化合物、または、化学量論的な化合物、または、混合結晶の化合物。なお、上記化合物は、ドーパントと、不活性揮発性物質（例えば、ポリマー、モルジープ (Molsieb)）、酸化アルミニウム、シリカゲル、オリゴマーまたは気化温度の高い他の有機または無機物質）とを含むものである。この場合、ドーパントは、大抵の場合、分子間力 (van-de r-Waals Kraefte) および/または水素架橋結合によって、この物質と結合している。
- b) 混合化合物、または、化学量論的な化合物、または、混合結晶の化合物。なお、上記化合物は、ドーパントと、ある程度電子供与型であり不揮発性の化合物Vとを含むものである。この場合、かなり多くの電子を含む (elektronenreichen) ポリ芳香族化合物、または、ヘテロ芳香族化合物、または、気化温度の高い他の有機または無機物質を有する電荷移動錯体中でのように、ドーパントと化合物Vとの間にはほぼ完全な電荷輸送が生じる。
- c) 混合化合物、または、化学量論的な化合物、または、混合結晶の化合物。なお、上記化合物は、ドーパントと、ドーパントと共に気化され、ドーパされる物質HTと同じまたはより高いイオン化エネルギーを有する物質とを含むものである。従って、有機マトリックス物質中の物質は、ホール用の固着場所を形成しない。この場合、物質は、本発明では、マトリックス物質（例えば、金属フタロシアニンまたはベンジジン誘導体）と同じ物でもよい。他の適切な揮発性の共同物質 (Co-Substanzen) (ハイドロキノン、1, 4-フェニレンジアミンまたは1-アミノ-4-ヒドロキシベンゼン (Hydroxybenze) またはそのほかの化合物は、キンヒドロンまたは他の電荷移動錯体を形成する。

【0209】

〔電子素子〕

本発明の有機化合物は、特に層または導電経路の形状に構成することができ、この有機化合物を、ドーパされた有機半導体物質を生成するために使用することにより、多数の電子素子または電子素子を含む装置を製造できる。特に、本発明のドーパントを、有機発光ダイオード (OLED)、有機太陽電池、特に $10^3 \sim 10^7$ 、好ましくは $10^4 \sim 10^7$ または $10^5 \sim 10^7$ の高い整流値比率 (Gleichrichtungsverhaeltnis) を有する有機ダイオード、または、有機電界効果トランジスタを製造するために使用できる。本発明のドーパントによって、ドーパされた層の伝導度を改善し、および/または接触部からドーパされた層への電荷担体注入を改善できる。特に、OLEDの場合、素子は、ピン構造または逆転構造でもよいが、これに制限されない。しかし、本発明のドーパントの使用は、上記の有利な実施例に制限されていない。

【0210】

〔実施例〕

本発明を、実施例を参考にしながら詳しく説明する。

【0211】

さて、本発明で使用される化合物、特に、キノンまたは1, 3, 2-ジオキサボリンの上記に記載の物質類 (Stoffklasse) を含む上記に例を挙げた化合物は、様々なホール誘導体 (Lochleiter) のためのドーパントとして、以下のように使用される。ホール誘導体は、特定の超小型電子的または光電子的な素子（例えば、OLED）を製造するために使用されるものである。この場合、ドーパントを、マトリックスのホール輸送物質と同時に連続的に高真空（約 2×10^{-4} Pa）中で、高温気化できる。マトリックス物質の一般的な基板蒸着速度 (Substratbedampfungsrage) は、 0.2 nm/秒 （密度約 1.5 g/cm^3 ）である。密度を同じとすると、それぞれ所望のドーピング比率に応じて、ドーパ

ントの蒸着速度を0.001～0.5nm/秒の間で変化させることができる。以下に、気化温度を、基板蒸着装置と関連して記載する。この場合、F4TCNQの気化温度は、本発明で使用するドーパントと同じ条件下では、80℃である。これは、同じ予め規定されている時間単位（例えば、5秒）で、同じ層厚（例えば、1nm）で基板上に析出するためである。

【0212】

以下の例では、ドーパされたHT物質を含む長さ1mm、幅0.5mmの電流経路を介して、1Vのときの電流測定を行う。この条件下では、事実上、ZnPcが電流を伝導していない。

【0213】

〔実施例3〕

<N,N'-ジシアン-2,3,5,6-テトラフルオロ-1,4-キノンジイミン(F4DCNQI)によるZnPcのドーピング>

気化温度T(evap.)は、85℃である。2つの成分(Komponent)、すなわち、マトリックスとドーパントとを、50:1の比率で、真空中で蒸着する。この場合、伝導度は、 $2.4 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ である。このときの層厚と電流の関係を図1および以下の表43に示す。

【0214】

【表43】

層 厚 (nm)	電 流 (nA)
5	69.05
10	400.9
15	762.5
20	1147
25	1503.2
30	1874.4
35	2233.4
40	2618
45	3001.5
50	3427

〔実施例4〕

<N,N'-ジシアン-2,5-ジクロロ-1,4-キノンジイミン(C12DCNQI)によるZnPcのドーピング>

気化温度T(evap.)は、114℃である。蒸着した層における2つの化合物の比率は、50(マトリックス):1である層の伝導度は、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ である。このときの層厚と電流の関係を図2および以下の表44に示す。

【0215】

【表44】

層 厚 (nm)	電 流 (nA)
5	42.66
10	179.4
15	334.2
20	484
25	635.5
30	786
35	946
40	1091.5
45	1253
50	1409.8

【実施例5】

<N, N'-ジシアン-2, 5-ジクロロ-3, 6-ジフルオロ-1, 4-キノンジイミン(C12F2DCNQI)によるZnPcのドーピング>

気化温度T(evap.)は、118℃である。層を、1:25(ドーパント:マトリックス)の比率で、真空中で蒸着する。この場合、伝導度は、 $4.9 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ である。このときの層厚と電流の関係を図3および以下の表45に示す。

【0216】

【表45】

層厚 (nm)	電流 (nA)	層厚 (nm)	電流 (nA)
5	1.1648	55	66.012
10	4.7852	60	74.335
15	9.7211	65	82.449
20	15.582	70	90.251
25	21.985	75	97.968
30	28.866	80	106.14
35	35.45	85	114.58
40	42.249	90	122.84
45	49.747	95	131.1
50	57.86	100	139.59

【実施例6】

<N, N'-ジシアン-2, 3, 5, 6, 7, 8-ヘキサフルオロ-1, 4-ナフトキノンジイミン(F6DCNNQI)によるZnPcのドーピング>

気化温度T(evap.)は、122℃である。ドーパントとマトリックスとを、1:25の比率で、担体上に真空中で蒸着する。この場合、伝導度は、 $2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ に達する。このときの層厚と電流の関係を図4および以下の表46に示す。

【0217】

【表46】

層厚 (nm)	電流 (nA)	層厚 (nm)	電流 (nA)
5	6.4125	55	300.85
10	26.764	60	333.18
15	52.096	65	365.28
20	79.286	70	397.44
25	107.22	75	431.58
30	135.36	80	464.29
35	165.63	85	498.18
40	199.68	90	529.63
45	234.01	95	560.48
50	267.59	100	590.82

【実施例7】

<1, 4, 5, 8-テトラヒドロ-1, 4, 5, 8-テトラチア-2, 3, 6, 7-テトラチアノアントラキノン (CN4TTAQ) によるZnPcのドーピング>

気化温度T (evap.) は、170℃である。層を、比率1:25 (ドーパント:マトリックス) で真空中で蒸着する。この場合、伝導度は、 $4.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ である。このときの層厚と電流の関係を図5および以下の表47に示す。

【0218】

【表47】

層 厚 (nm)	電 流 (nA)
10	0.94
15	2.43
20	4.46
30	9.84
40	16.33
50	23.66
60	31.54
70	39.6
80	47.5
90	56
100	63.5

【実施例8】

<2, 2', 7, 7'-テトラフルオロ-2, 7-ジヒドロ-1, 3, 6, 8-ドクサー2, 7-ジボラーペンタクロロベンゾ [e] ピレンによるZnPcのドーピング>

気化温度T (evap.) は、140℃である。層を、比率1:25 (ドーパント:マトリックス) で真空中で蒸着する。この場合、伝導度は、 $2.8 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ である。このときの層厚と電流の関係を図6および以下の表48に示す。

【0219】

【表48】

層 厚 (nm)	電 流 (nA)
50	1.12
55	1.49
60	1.89
65	2.32
70	2.88
75	3.56
80	4.25
85	5
90	5.9
95	6.94
100	8.1

【産業上の利用可能性】

【0220】

本発明にかかる有機ドーパントとしての有機メソメリー (mesomere) 化合物の使用により、多数の電子素子または電子素子を含む装置を製造できる。特に、本発明のドーパントを、有機発光ダイオード (OLED)、有機太陽電池、特に $10^3 \sim 10^7$ 、好ましくは $10^4 \sim 10^7$ または $10^5 \sim 10^7$ の高い整流値比率 (Gleichrichtungsverhaeltnis) を有する有機ダイオード、または、有機電界効果トランジスタを製造するために使用できる。

【図面の簡単な説明】

【0221】

【図1】実施例3における層厚と電流との関係を示すグラフである。

【図2】実施例4における層厚と電流との関係を示すグラフである。

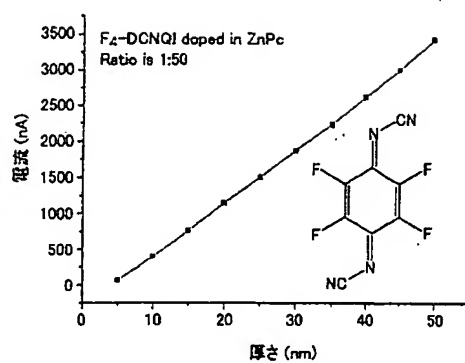
【図3】実施例5における層厚と電流との関係を示すグラフである。

【図4】実施例6における層厚と電流との関係を示すグラフである。

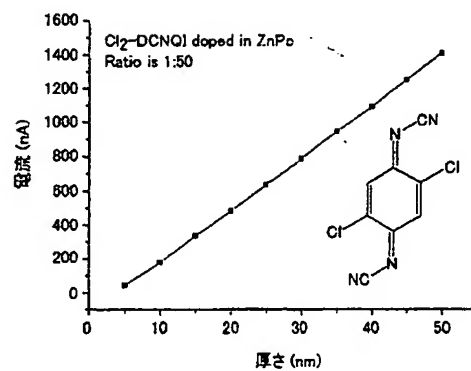
【図5】実施例7における層厚と電流との関係を示すグラフである。

【図6】実施例8における層厚と電流との関係を示すグラフである。

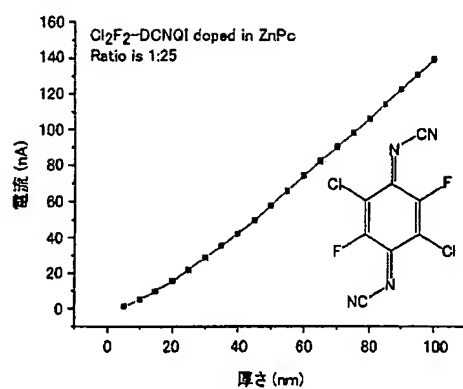
【図1】



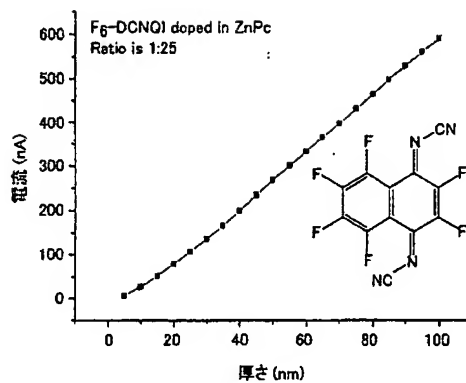
【図2】



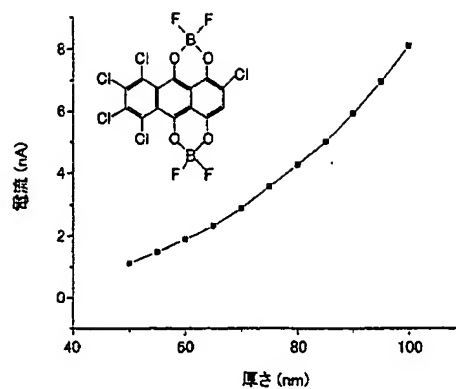
【図3】



【図4】



【図6】



(72)発明者 ホルスト, ハルトマン

ドイツ連邦共和国, 01326 ドレスデン, ヴォルナーシュトラッセ 4

(72)発明者 オラフ, ツァイカ

ドイツ連邦共和国, 06727 タイセン, ガルテンシュトラッセ 2ツェー

(72)発明者 マルティン, ファイファー

ドイツ連邦共和国, 01139 ドレスデン, アルトラッハウ 4

(72)発明者 ヨウシュエン, ツェン

ドイツ連邦共和国, 01069 ドレスデン, ホーホシュールシュトラッセ 48/17-12

Fターム(参考) 3K007 AB11 AB18 DB03

5F110 AA16 GG05 GG06 GG42 HJ16 HJ17